

Über chromotrope, substituierte
6-Phenylazo-spiro [(2H)-1-benzopyran-2,2'-indoline]

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Romano Polentarutti
aus
Basel

Basel 1973

**Über chromotrope, substituierte
6-Phenylazo-spiro[(2H)-1-benzopyran-2,2'-indoline]**

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel



von
Romano Polentarutti
aus
Basel

Basel 1973

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissen-
schaftlichen Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren

H. Balli

C.A. Grob



Basel, den 13. Februar 1973

Prof. Dr. M. Eichler

Dekan

Diese Arbeit wurde im Institut für Experimentalphysik der Universität
Göttingen unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. H. W. Meißner am 1. Dezember 1924
für die Promotion zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
eingereicht.

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Göttingen, den 1. Dezember 1924

Ich danke Ihnen herzlich für die Förderung, die Sie mir während
meiner Studienzeit in Göttingen durch Ihre wertvollen Ratschläge und
Ihre Unterstützung zufließen ließen.

..

Ich danke Ihnen auch für die Förderung, die Sie mir während
meiner Studienzeit in Göttingen durch Ihre wertvollen Ratschläge und
Ihre Unterstützung zufließen ließen.

Diese Arbeit wurde am Institut für Farbenchemie der Universität Basel unter der Leitung von Prof. Dr. H. Balli vom Dezember 1969 bis Dezember 1972 angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Prof. Dr. H. Balli,

danke ich herzlich für die Themenstellung, die fördernden Diskussionen, seine Unterstützung und sein stetes Wohlwollen.

Im weiteren möchte ich den Herren Dres. E. Haselbach, B. Prijs und B. Hellrung für ihre unterstützenden Ratschläge in wichtigen Fragen, sowie meinem verehrten Vater für die Ausführung der diffizilen Strukturmodell-Aufnahmen meinen Dank aussprechen.

1. Theoretischer Teil	1
1.1. Anmerkungen	1
1.2. Einleitung	2
1.3. Problemstellung	12
1.4. Herstellung der Amine	19
1.4.1. 1-Amino-4-trifluormethylbenzol-hydrochlorid <u>33</u>	19
1.4.2. 1-Amino-4-cyanobenzol-hydrochlorid <u>35</u>	20
1.4.3. 5-Aminosalicylaldehyd <u>37</u>	20
1.5. Herstellung der 5-(3-X-Phenylazo)- bzw. 5-(4-X-Phenylazo)-salicylaldehyde <u>44</u>	22
1.5.1. Wahl der Herstellungsmethoden	22
1.5.2. Herstellung von <u>44(m-Cl)</u> , <u>44(m-NO₂)</u> , <u>44(m-OCH₃)</u> , <u>44(p-H)</u> , <u>44(p-CF₃)</u> , <u>44(p-CN)</u> , <u>44(p-Cl)</u> , <u>44(p-NO₂)</u> und <u>44(p-OCH₃)</u>	23
1.5.3. 4-(3-Formyl-4-hydroxyphenylazo)-benzolsulfo- saures Natriumsalz <u>44(p-SO₃Na)</u>	24
1.5.4. 5-(4-N,N-Dimethylaminophenylazo)-salicyl- aldehyd <u>44(p-N(CH₃)₂)</u>	24
1.6. Herstellung der Spiropyrane	26
1.6.1. 6-(3-X-Phenylazo)- bzw. 6-(4-X-Phenylazo)- 1',3',3'-trimethyl-spiro [(2H)-1-benzopyran- 2,2'-indoline] <u>28</u>	26
1.6.2. 6-(4-Nitrophenylazo)-3'-methyl-spiro [(2H)-1- benzopyran-2,2'-benzthiazolin] <u>30</u>	26
1.6.3. 6-(4-Nitrophenylazo)-1'-methyl-spiro [(2H)-1- benzopyran-2,2'-(2H)-chinolin] <u>31</u>	27
1.7. Ueberprüfung der Strukturen und Reinheitsprüfung der hergestellten Verbindungen	28
1.7.1. Dünnschichtchromatographie	28
1.7.2. Gaschromatographie der Verbindungen <u>28(p-NO₂)</u> und <u>28(m-NO₂)</u>	30
1.7.3. ¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung <u>44(p-NO₂)</u>	30
1.7.4. IR-Spektrum der Verbindung <u>44(p-NO₂)</u>	33

1.7.5.	^1H -NMR-Spektrum der Verbindung <u>28(p-NO₂)</u> und <u>30</u>	35
1.7.6.	Massenspektrum der Verbindung <u>28(p-NO₂)</u>	39
1.7.7.	Molekulargewichtsbestimmung der Verbindung <u>28(p-NO₂)</u>	46
1.7.8.	UV-VIS-Spektren der Verbindungen <u>28</u> , <u>30</u> und <u>31</u>	46
1.8.	Kinetische Untersuchung des Ringschlusses von Mero- cyaninen <u>29</u> und HAMMETT-Korrelation der Geschwindig- keitskonstanten und der Aktivierungsparameter	55
1.8.1.	Methode	55
1.8.2.	Resultate	58
1.8.3.	Diskussion	68
1.9.	Untersuchung der Thermochemie der Verbindungen <u>28(p-CF₃)</u> und <u>28(p-NO₂)</u>	70
1.9.1.	Methode	70
1.9.2.	Resultate	72
1.9.3.	Diskussion	75
1.10.	Untersuchung der Solvatochromie der Verbindungen <u>29(p-H)</u> , <u>29(p-CF₃)</u> , <u>29(p-N(CH₃)₂)</u> , <u>29(p-NO₂)</u> und <u>29(p-OCH₃)</u>	77
1.10.1.	Methode	77
1.10.2.	Resultate	78
1.10.3.	Diskussion	78
1.11.	Untersuchungen über die pH-Abhängigkeit der UV-VIS- Spektren der Verbindungen <u>28(p-H)</u> , <u>28(p-CF₃)</u> , <u>28(p-N(CH₃)₂)</u> und <u>28(p-OCH₃)</u>	82
1.11.1.	Methode	82
1.11.2.	Resultate	83
1.11.3.	Diskussion	83
1.12.	Untersuchungen über den Einfluss elektromagnetischer Strahlung auf die UV-VIS-Spektren der Spiropyranen <u>28</u> und Merocyanine <u>29</u>	94
1.12.1.	Methode	95
1.12.2.	Resultate	95
1.12.3.	Diskussion	95
1.13.	Zusammenfassung	98

2. Experimenteller Teil	102
2.1. Anmerkungen	102
2.2. 1-Amino-4-trifluormethylbenzol-hydrochlorid <u>33</u>	103
2.3. 1-Amino-4-cyanobenzol-hydrochlorid <u>35</u>	103
2.4. 5-Aminosalicylaldehyd <u>37</u>	104
2.5. 5-(3-X-Phenylazo)- bzw. 5-(4-X-Phenylazo)-salicylaldehyde <u>44(m-Cl)</u> , <u>44(m-OCH₃)</u> , <u>44(p-H)</u> , <u>44(p-CF₃)</u> , <u>44(p-CN)</u> , <u>44(p-Cl)</u> und <u>44(p-OCH₃)</u>	105
2.6. 5-(3-Nitrophenylazo)- bzw. 5-(4-Nitrophenylazo)-salicylaldehyde <u>44(m-NO₂)</u> und <u>44(p-NO₂)</u>	107
2.7. 4-(3-Formyl-4-hydroxyphenylazo)-benzolsulfosaures Natriumsalz <u>44(p-SO₃Na)</u>	108
2.8. 5-(4-N,N-Dimethylaminophenylazo)-salicylaldehyd <u>44(p-N(CH₃)₂)</u>	109
2.9. 6-(3-X-Phenylazo)- bzw. 6-(4-X-Phenylazo)-1',3',3'-trimethyl-spiro [(2H)-1-benzopyran-2,2'-indoline] <u>28</u>	110
2.10. 6-(4-Nitrophenylazo)-3'-methyl-spiro [(2H)-1-benzopyran-2,2'-benzthiazolin] <u>30</u>	112
2.11. 6-(4-Nitrophenylazo)-1'-methyl-spiro [(2H)-1-benzopyran-2,2'-(2H)-chinolin] <u>31</u>	112
2.12. Durchführung der kinetischen Untersuchungen	113
2.13. Durchführung der Thermochemie-Versuche	113
2.14. Durchführung der Untersuchungen über die pH-Abhängigkeit der UV-VIS-Spektren	114
2.15. Durchführung der "stopped flow"-Methode	114
2.16. Durchführung der Photochemie-Versuche	115
2.17. Durchführung der Tieftemperatur-Versuche	115
3. Literaturverzeichnis	116

1. THEORETISCHER TEIL

1.1. ANMERKUNGEN

Unterstrichene arabische Zahlen im Text bezeichnen Formeln, arabische Zahlen in Klammern beziehen sich auf Reaktionsschemata und Gleichungen, arabische Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf Literaturzitate.

Die Literatur wurde berücksichtigt, soweit sie in BEILSTEINs Handbuch der organischen Chemie einschliesslich des ersten, zweiten und dritten Ergänzungswerkes und in den Chemical Titles und Chemical Abstracts bis einschliesslich Oktober 1972 referiert ist.

1.2. EINLEITUNG

Chromotropie ist der Sammelbegriff für die Erscheinungen der Photochromie, Thermochemie, Kryochromie, Halochromie, Solvatochromie und Piezochromie. Der Ausdruck "Chromotropie" leitet sich von den griechischen Wörtern "chroma" (Farbe) und "trepein" (wechseln) ab.

Farblose bzw. farbige Substanzen können unter der Einwirkung physikalischer Größen (elektromagnetische Strahlung, Temperaturerhöhung- bzw. -erniedrigung, Aenderung des pH, der Lösungsmittelpolarität und des Drucks) farbig werden bzw. ihre Farbe verändern. Diese Prozesse müssen reversibel sein, nur dann fallen sie unter die Bezeichnung "Chromotropie" [1].

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, den Oberbegriff "Chromotropie", der den gesamten Effekt beschreibt, so zu unterteilen, dass für die beiden getrennten Vorgänge, die Hin- und Rückreaktion, gesonderte Ausdrücke verwendet werden.

So spricht man bei der Hinreaktion, dem Entstehen eines farbigen Moleküls aus einem farblosen, von "Colorierung". Analog ist der Ausdruck "Bleichung" für die Rückreaktion, das Verschwinden eines farbigen Teilchens, geprägt worden.

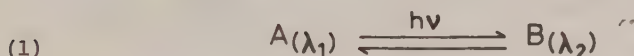
Die zitierten Begriffe beschreiben reversible Veränderungen im UV-VIS-Spektrum von anorganischen und organischen Verbindungen. Diese Aenderungen werden durch elektromagnetische Strahlung (Photochromie [2] - [5]), durch Temperaturerhöhung (Thermochemie [6]), durch Temperaturerniedrigung (Kryochromie [7]), durch Variation der Lösungsmittelpolarität (Solvatochromie [8]) und durch Aenderung des Drucks (Piezochromie [9]) verursacht.

Zur weiteren Erläuterung der Photochromie sei hier eine Definition des Ausdrucks angeführt [10]:

Photochromie bedeutet reversible Änderung einer chemischen Verbindung zwischen zwei Zuständen, welche unterscheidbare Verschiedenheiten in ihren Absorptionsspektren aufweisen.

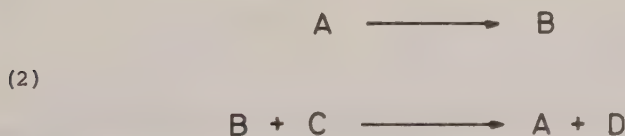
Eine solche Änderung muss in mindestens einer Richtung durch elektromagnetische Anregung eingeleitet sein.

Zur Erläuterung sei noch folgende Beziehung gegeben (1):



Als Beispiel seien die cis-trans-Isomerisierungen von organischen Molekülen um Doppelbindungen genannt (Stilbene [11], Azobenzole [12], [13] und Azomethine [14], [15]).

Der Unterschied der Photochromie zur Photochemie liegt in der Reversibilität der Prozesse. Ebenso fallen zyklische Reaktionen nicht in das Gebiet der Photochromie (2):



Die einleitende Anregung kann im UV-, VIS- oder IR-Bereich erfolgen. Die Rückreaktion ist meist thermisch induziert und läuft spontan ab.

Die in Schema (1) aufgeführte Partikel A kann ein Molekül oder ein Ion sein. Das Gleiche gilt auch für die Partikel B, wobei diese auch zwei Teilchen repräsentieren kann, wenn diese zwei Teile wieder zu A rekombinieren. Im allgemeinen wird die Partikel B tiefer gefärbt sein als A.

Die Anregung von Molekülen durch Licht ist abhängig vom Absorptionsspektrum, Extinktionskoeffizienten und der Konzentration des gelösten Moleküls, sowie von der Wellenlänge und Intensität des eingestrahlten Lichtes. Die Menge der absorbierten Photonen wird weiterhin von Lösungsmittel und Schichtdicke beeinflusst. Zudem muss die Strahlung genügend Energie aufweisen, um die Partikel A über die Energiebarriere der Reaktion zu B zu heben. Zur Illustration des typischen photochromen Verhaltens bei Anregung durch Licht dient Abbildung 1 [15 a]:

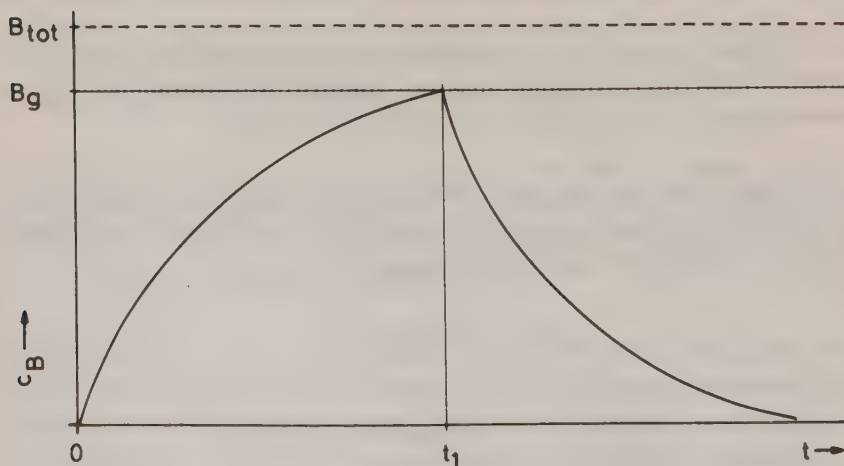
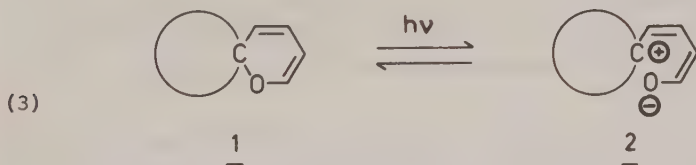


Abb. 1: Photochromes Verhalten bei Einstrahlung von Licht

Zu Beginn existiert nur die Form A. Bei Bestrahlung bildet sich B bis zu einem Grenzwert B_g , wo Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion herrscht. Zur Zeit t_1 wird die Bestrahlung gestoppt und B wandelt sich wieder in A um. Da nicht alle angeregten Moleküle A^* zu B werden, also die Quantenausbeute kleiner als 1 ist, und unter Berücksichtigung der Rückreaktion von B nach A, stellt sich ein photostationärer Zustand ein, dessen Lage zudem noch von Temperatur und Lösungsmittel beeinflusst wird.

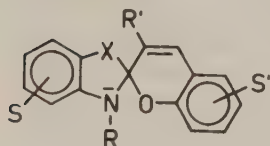
Die Güte eines photochromen Systems hängt ab von der Quantenausbeute, der Stärke der Nebenreaktionen bei und nach der Anregung, wie Desaktivierung, Fluoreszenz, Phosphoreszenz und photochemische Prozesse, und äusseren Einflüssen, wie Temperatur und Lösungsmittel. Diese genannten Grössen bestimmen auch die Lebensdauer eines solchen Systems.

Die wichtigsten Vertreter photochromer Verbindungen sind die Spiropyrane. Sie haben die folgende, allgemeine Struktur 1, die sich bei Belichtung oder durch andere geeignete Methoden in die Struktur 2 umwandeln lässt. Aus Struktur 2 werden meistens noch weitere Isomere gebildet (3):



Charakteristisch für Spiropyrane sind die Spiroverknüpfung am C-2-Atom, der 2H-Pyranring und das Vorhandensein von Donator- und/oder Acceptorgruppen, welche die Ladungen der Partikel 2 stabilisieren können. Das dipolare Molekül 2 entsteht durch heterolytische Spaltung der 1,2-Einfachbindung.

Gut untersuchte Substanzklassen photochromer Verbindungen sind die Spiropyrane 3 - 5:

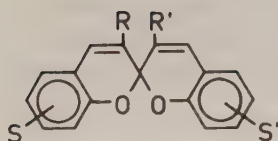


3

X = C(CH₃)₂ [16], S [17], Se [18]

R = Alkyl [19], Phenyl [20]

R' = H [21], Alkyl [22], Phenyl [23]

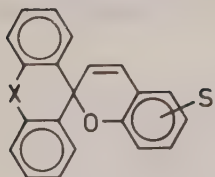


4

R, R' = Alkyl [24], Phenyl [25]

3,3'-Dimethylen [26]

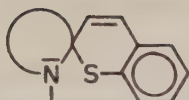
3,3'-Trimethylen [27]



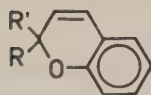
5

X = O [28], S [29], N(CH₃) [18]

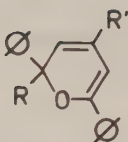
Der Vollständigkeit halber soll hier noch erwähnt werden, dass neben der grossen Anzahl von Spiropyranen auch Spirothiopyrane 6 [30], 2H-1-Benzopyrane 7 (Chromene) [31], 2H-Pyran 8 [31], Triarylmethanfarbstoffe 9 [32], und einige andere Substanzklassen [33] - [36] auf Photochromie untersucht und entsprechende Effekte gefunden worden sind.



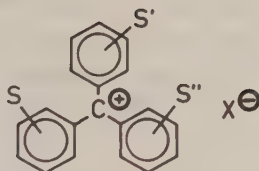
6



7



8

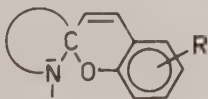


9

In neuester Zeit sind Arbeiten über Spiroverbindungen erschienen, die Stickstoff anstelle von Sauerstoff im Spiroring eingebaut haben [37],[38].

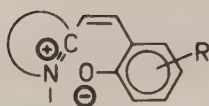
Im besonderen sollen hier Spiropyrane betrachtet werden, welche die spezifizierte Form 10 aufweisen. Sie sind formal aus einem cyclischen System, das ein tertiäres Stickstoffatom enthält, und einem substituierten Benzopyran zusammengesetzt.

Unter Belichtung (UV) tritt die erwähnte Heterolyse ein und führt zur Form 11, aus der nach der anschliessenden cis-trans-Isomerisierung ein Merocyanin 12 entsteht.

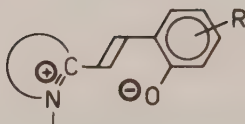


10

10

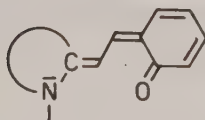


11

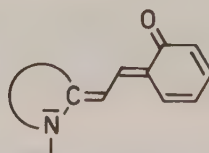


12

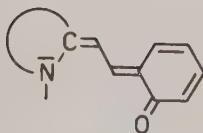
Theoretisch sind vier verschiedene Isomere möglich (13 a - d):



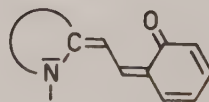
13a



13b



13c



13d

Nach Berechnungen von CHAUDE [17] ist 13a die energetisch günstigste Struktur, gefolgt von 13b, 13c und 13d.

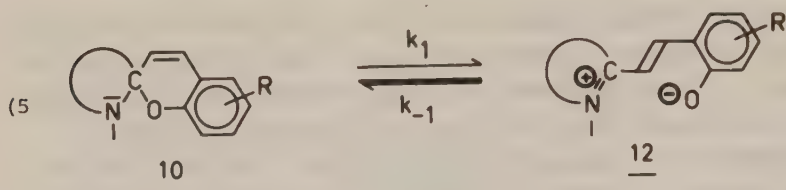
Grundlegende mechanistische und quantenmechanische Untersuchungen an photochromen Spiropyranen sind in den Arbeitskreisen von FISCHER [3] und HIRSHBERG [39]-[48], ARNAUD [49]-[52], HINNEN, AUDIC und GAUTRON [53],[54], BALNY und DOUZOU [55]-[60], GUGLIELMETTI und METZGER [61]-[63], BECKER [64],[65] und SHIMIDZU, KOKADO und INOUE [66],[67], sowie SHABLYA und ERMOLAEV [68],[69] durchgeführt worden. Dabei hat sich gezeigt, dass das Resultat der Photo- wie der Thermo-Spaltung der C-O-Bindung das gleiche ist.

Neben den erwähnten Methoden, Spiropyrane zu öffnen, haben verschiedene Autoren [42]-[48] die Entdeckung gemacht, dass durch Zusatz von Säure zu Lösungen von Spiropyranen Öffnung der Verbindungen eintritt. Durch Bestrahlung dieser protonierten Merocyanine mit sichtbarem Licht werden solche Lösungen entfärbt. Im Dunkeln tritt wieder Rückreaktion ein, so dass von einer "umgekehrten Photochromie" gesprochen werden kann [17],[66].

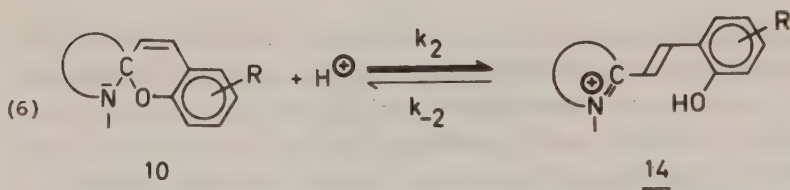
Ausserdem besteht die Möglichkeit, Spiropyrane an Trägermaterialien zu adsorbieren und so gefärbte Adsorbate herzustellen [55],[60],[70].

Die beiden Verfahren, Säurezugabe und Anwendung der Adsorption, sprechen dafür, dass sich zwischen dem Spiropyran und dem entsprechenden Merocyanin ein Gleichgewicht ausbildet, das bei Raumtemperatur in den meisten Fällen auf der Seite der Spiroverbindung liegt.

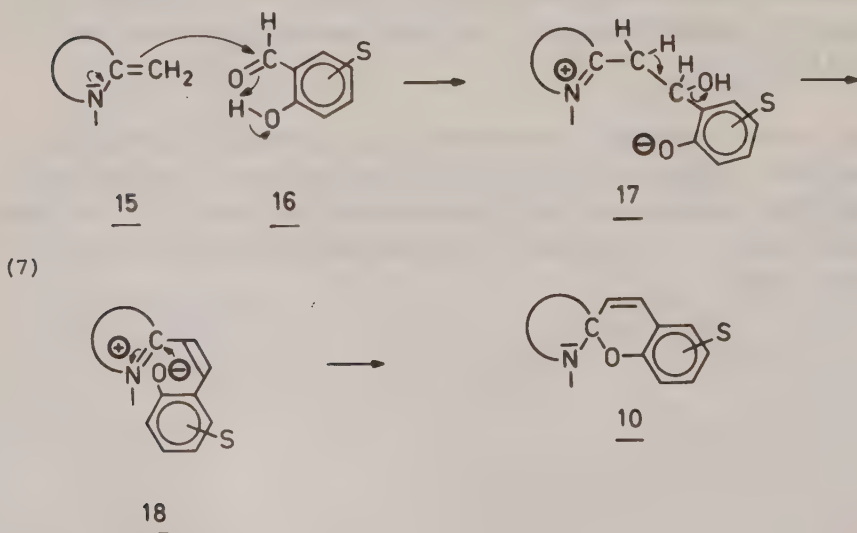
Durch äussere Einflüsse, sowie Variation von Heterocyclus und Substituenten kann dieses Gleichgewicht verschoben werden (5):



Bei Säurezusatz wird dieses Gleichgewicht (5) modifiziert, wobei dann in Lösung vorwiegend 14 auftritt (6):



Die Synthese solcher Spiropyrane lässt sich nach Schema (7) veranschaulichen [70 a]:



Es handelt sich um eine Aldolkondensation von 15 und 16 mit anschliessender Wasserabspaltung aus 17. Durch Ringschluss von 18 entsteht das gewünschte Spiropyran 19.

Es ist noch nicht abgeklärt, ob die Wasserabspaltung aus 17 erfolgt [70 a], oder erst nach der Bildung eines zu 18 analogen Moleküls.

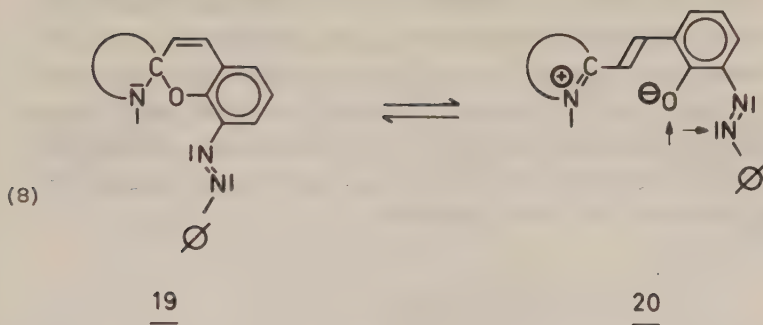
Interessante Aspekte photochromer Verbindungen sind neben Untersuchungen für die Grundlagenforschung die mannigfaltigen praktischen Verwendungsmöglichkeiten. Zur Illustration seien hier einige aufgezählt:

- trocken und selbstentwickelnde Photographie, im Gegensatz zu den heute verwendeten Nassverfahren [66],
- Actinometrie (Messung der Intensität von elektromagnetischer Strahlung) [71],[72],
- chemische Datenspeicherung in Computern anstelle von Ringkernmagnetspeichern [45],
- wiederverwendbare Datenspeicher mit hoher Informationsdichte [73],
- von der Bestrahlung abhängige, variable Filtersysteme [74],[75].

1.3. PROBLEMSTELLUNG

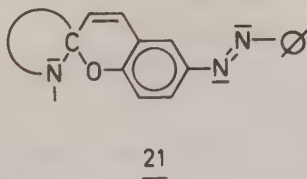
Beim Studium der Literatur über Spiropyrane fällt auf, dass nahezu alle Verbindungen in der "geschlossenen Form" farblos oder höchstens schwach gelb gefärbt sind. Wie später im Kapitel 1.7.8. beschrieben wird, setzt sich das Absorptionsspektrum der Spiroverbindungen in erster Näherung aus den Absorptionen der beiden durch das Spiro-C-Atom verbundenen Molekülhälften zusammen. In den bis jetzt untersuchten Substanzen reicht das π -Elektronensystem einer solchen Hälfte gerade aus, um Absorptionen im UV-Bereich, in einigen Fällen bis zum Beginn des VIS-Spektrums, zu bewirken.

Es war nun interessant, nach potentiell chromotropen Systemen zu suchen, deren "geschlossene Form" schon im VIS-Bereich absorbiert. Damit werden verschiedene Bedingungen an die Struktur solcher Moleküle gestellt. Der zusätzliche Chromophor muss in bestehende, bekannte Verbindungen integrierbar sein. Dafür bieten sich zwei Möglichkeiten an: Erweiterung des Ringsystems in der Benzopyranhälfte oder deren geeignete Substitution. Der zweite Weg ist synthetisch leichter durchführbar, weshalb sich die Frage nach einem verwendbaren Chromophor stellt. Ein weiteres Kriterium ist die vollständige Konjugation des π -Elektronensystems der gewünschten Struktur in der "offenen Form", damit eine möglichst langwellige Absorption zustande kommt. Auf Grund dieser Ueberlegungen scheint die Phenylazo-Gruppierung der richtige Substituent zu sein. Entscheidend ist nun noch die Stellung des Substituenten. Eine Variante ist die Struktur 19:



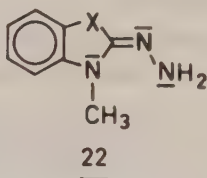
Dabei fällt jedoch sofort auf, dass das Merocyanin 20 ein guter Komplexbildner ist [76]-[78]. Nun wird aber durch metallionen-haltige Lösungsmittel das Gleichgewicht zwischen 19 und 20 verschoben, so dass eine ungünstige Beeinflussung der zu untersuchenden Probleme eintritt.

Somit erfüllt ein Spiropyran der Form 21 die gestellten Konditionen:

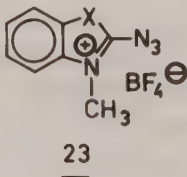


Die Natur des N-Heterocyclus bedarf einer weiteren Abklärung. Die Lage des Gleichgewichts zwischen Spiropyran und Merocyanin ist unter anderem von der Elektrophilie des C-2-Kohlenstoffatoms abhängig, die wiederum von der Art des Heterocyclus beeinflusst wird.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, eine solche Elektrophilie-reihe von Heterocyclen aufzustellen. Aus spektroskopischen Untersuchungen von unsymmetrischen Cyaninfarbstoffen haben BROOKER und Mitarbeiter [79] 25 Heterocyclen in diesem Sinne klassifiziert. Die von HUENIG und BALLI [80] vermessenen polarographischen Halbstufenpotentiale von heterocyclischen Hydrazonen 22 geben Hinweise auf deren Basizität.



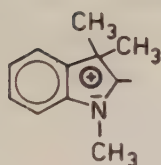
Die Geschwindigkeit der bekannten Diazogruppenübertragung, sowie die Halbstufenpotentiale heterocyclischer Azidiniumsalze 23 sind von HELLRUNG [81] herangezogen worden, um Aussagen über die Elektrophilie von Heterocyclen zu machen.



In verschiedenen Arbeiten über Photochromie [17],[42],[61],[82] kann anhand der Geschwindigkeitskonstanten des Ringschlusses von Merocyanin zu Spiropyran, sowie anderen Faktoren auf die Elektrophilie von Heterocyclen geschlossen werden.

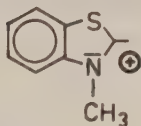
Zwar fällt auf, dass die verschiedenen Autoren in Einzelfällen zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen, doch lässt sich trotzdem eine qualitative Reihenfolge aufstellen:

———— abnehmende Elektrophilie —————>



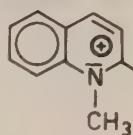
24

1,3,3-Trimethyl-
indolinium 24



25

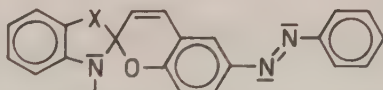
3-Methylbenz-
thiazolium 25



26

1-Methylchino-
linium 26

Werden nun die Ergebnisse der Ueberlegungen bezüglich Pyranteil und Heterocyclus vereinigt, ergeben sich Spirane der allgemeinen Struktur 27:

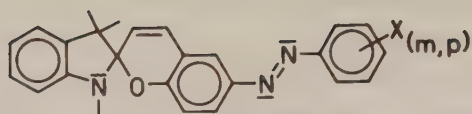


27

Der Einfluss eines in den Phenylazoteil eingeführten Substituenten und dessen Variation soll im Hinblick auf das chromotrope Verhalten zusätzlich untersucht werden.

Bei Verwendung eines breiten Spektrums von Substituenten sollte das Auftreten einer HAMMETT-Beziehung [83] zwischen der Geschwindigkeitskonstanten des Ringschlusses und der Natur und Stellung des Substituenten abgeklärt werden.

Beim Einsatz von 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (FISCHER-Base) erhält man die untersuchten Moleküle 28:



28

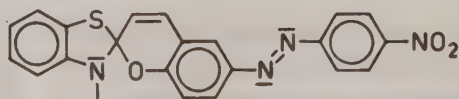


29

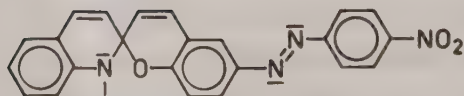
m-X: Cl, NO₂, OCH₃

p-X: H, CF₃, CN, Cl, N(CH₃)₂, NO₂, OCH₃, SO₃Na

Zur Abrundung des Bildes soll je ein Vertreter der 3-Methylbenz-thiazolin- 30 bzw. 1-Methyl-(2H)-chinolin-Derivate 31 hergestellt und untersucht werden.



30



31

Die Abbildungen 2 und 3 enthalten Photographien von Strukturmodellen (Dreiding-Modell der Firma BUECHI, Flawil und CPK-Modell der Firma EALING CO., USA), um dem Leser die Vorstellung von der Konfiguration der Verbindungen 28 und 29 zu erleichtern.

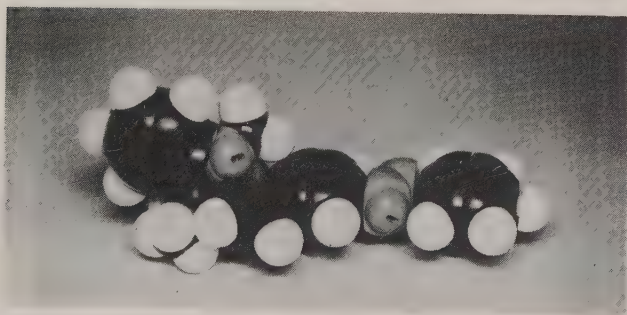
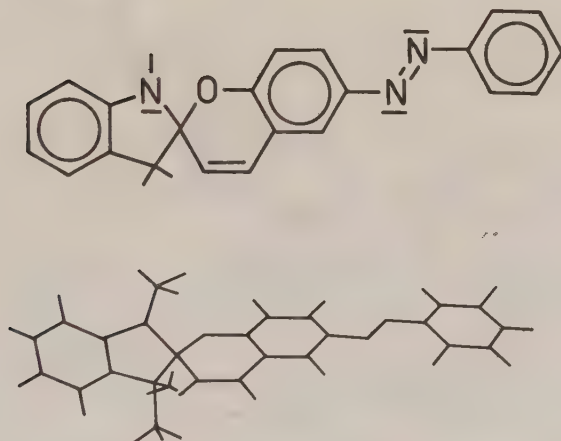


Abb. 2: Spiropyran 28

oben: Strukturformel
mitte: Dreiding-Modell
unten: CPK-Modell

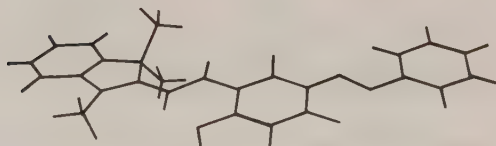
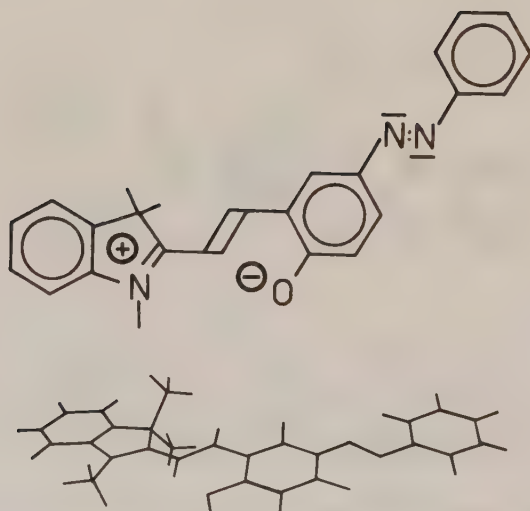


Abb. 3: Merocyanin 29

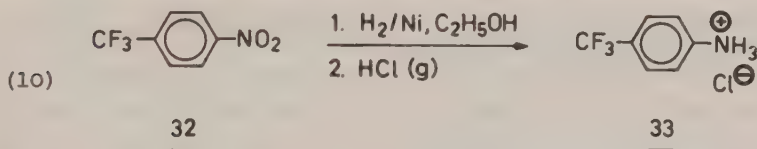
oben:	Strukturformel
mitte:	Dreiding-Modell
unten:	CPK-Modell

1.4. HERSTELLUNG DER AMINE

In allen Fällen, wo dies möglich gewesen ist, sind kommerziell erhältliche Amine zur Synthese der Azoaldehyde verwendet worden. In drei Fällen sind gegenüber der Literatur verbesserte Wege eingeschlagen worden.

1.4.1. 1-Amino-4-trifluormethylbenzol-hydrochlorid 33:

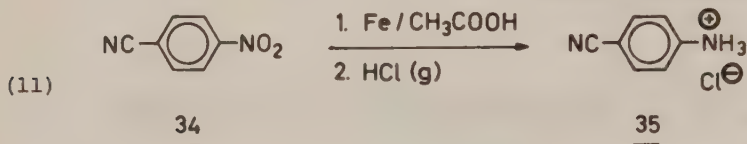
1-Amino-4-trifluormethylbenzol-hydrochlorid 33 wird nach Reaktionsschema (10) hergestellt:



Das nach JONES [84] synthetisierte 1-Nitro-4-trifluormethylbenzol 32 wird nicht mit Zinn-(IV)-chlorid und Salzsäure, sondern katalytisch an RANEY-Nickel in Aethanol reduziert, was die Aufarbeitung sehr erleichtert und gegenüber der Literatur [84] keine Ausbeuteminderung erbracht hat. Zur besseren Haltbarkeit wird das niedrigschmelzende Amin (Smp. 8°C) als Hydrochlorid hergestellt und aufbewahrt.

1.4.2. 1-Amino-4-cyanobenzol-hydrochlorid 35

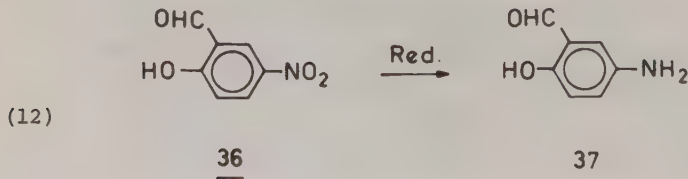
Die Synthese von 1-Amino-4-cyanobenzol-hydrochlorid 35 verläuft auf folgendem Weg (11):

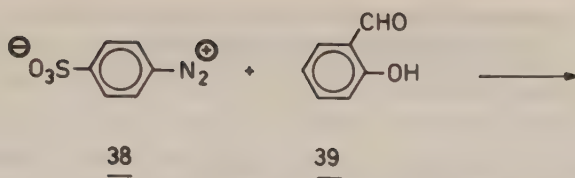


Bei der modifizierten Reduktion nach BECHAMPS [85] in Eisessig wird vorwiegend die Nitrogruppe reduziert. Zur besseren Handhabung des Amins wurde dieses noch in trockenen Aether mit gasförmigem Chlorwasserstoff umgesetzt.

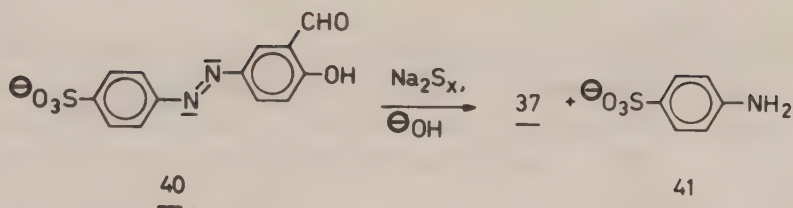
1.4.3. 5-Aminosalicylaldehyd 37

Es bieten sich zur Herstellung die beiden folgenden Methoden (12) und (13) an:





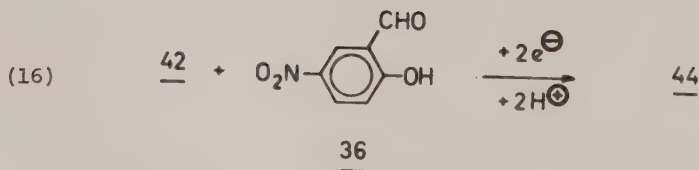
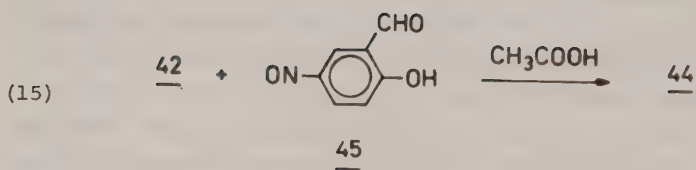
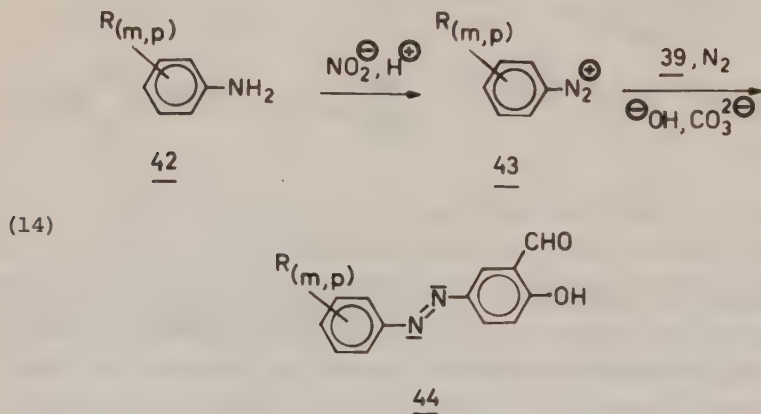
(13)



Das Postulat, in Verbindung 36 die Nitrogruppe selektiv und mit guten Ausbeuten zu reduzieren, wird von keinem geläufigen Reduktionsmittel befriedigend erfüllt. Dagegen ist der Weg nach Schema (13) recht einfach zu beschreiten und liefert gute Resultate. Die Diazotierung und Kupplung bieten keine Probleme. Die Reduktion der Azoverbindung 40 mit frisch aus Natriumsulfid und Schwefel hergestellter Lösung erfordert genaue Einhaltung von Temperatur und pH-Wert der Reaktionslösung. Die Reinigung des Rohprodukts von darin enthaltenem Schwefel geschieht durch Lösen in Natriumhydroxidlösung, Filtration und anschliessende Fällung durch Säure. Nach zwei- oder sogar mehrmaliger Durchführung dieser Operation ist die Reinheit für die Weiterverwendung genügend.

1.5. HERSTELLUNG DER 5-(4-X-PHENYLAZO) - bzw.
5-(3-X-PHENYLAZO) -SALICYLALDEHYDE 44

1.5.1. Wahl der Darstellungsmethoden



Die Methode nach Schema (14) hat den Vorteil, dass die Verbindungen für $R = H$ und $4'-NO_2$ schon auf diesem Weg hergestellt worden sind [86]. Eine Kupplung des Diazoniumsalzes 43 aus dem Amin 42 mit dem Salicylaldehyd 40 wird immer dann erfolgen, wenn die Elektrophilie des Diazoniumsalzes im vorliegenden Reaktionsmedium (wässrige, gepufferte Natriumhydroxidlösung mit einem pH-Wert von 8) ausreichend ist.

Die Kondensation von 5-Nitrososalicylaldehyd 45 mit Aminen nach (15) in Eisessig liefert je nach Art des Substituenten R mehr oder weniger Nebenprodukt, was die Reindarstellung der gewünschten Verbindungen 44 erheblich erschweren kann.

Die reduktive Kondensation von 5-Nitrosalicylaldehyd 36 nach (16) ist schon vom Ausgangsprodukt her ungünstig. Reine Verbindung 36 herzustellen erfordert schon beträchtlichen Aufwand, um den 3-Nitrosalicylaldehyd, der als Nebenprodukt bei der Nitrierung entsteht, abzutrennen.

Aufgrund dieser Ueberlegungen ist dem Weg (14) der Vorzug zu geben.

1.5.2. Herstellung von 44(m-Cl), 44(m-NO₂), 44(m-OCH₃),
44(p-H), 44(p-CF₃), 44(p-CN), 44(p-Cl), 44(p-NO₂),
44(p-OCH₃)

Das Amin 42 wird in wässriger Lösung diazotiert, wobei für die Verbindungen 42(m-NO₂) und 42(p-NO₂) die indirekte Methode gewählt worden ist. Der Salicylaldehyd 40 wird in einer äquimolaren Menge Natriumhydroxydlösung zum Salz umgesetzt. Durch Zugaben von Natriumcarbonat wird die Lösung während der nachfolgenden Reaktion gepuffert. Das Arbeiten unter Stickstoff während der Kupplung verhindert die Bildung von harzigen Nebenpro-

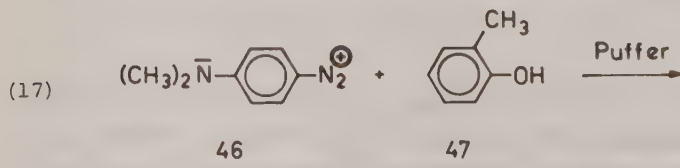
dukten aus dem Salicylaldehyd durch Oxidation. Eine erste Reinigung des Rohprodukts erzielt man durch Filtration des Natriumsalzes der Verbindung 44, das durch sorgfältiges Ansäuern mit Essigsäure in wässriger Suspension zum Produkt 44 wird. Durch Umkristallisation in einem entsprechenden organischen Lösungsmittel erhält man den Azoaldehyd 44 in 61 - 88%iger Ausbeute.

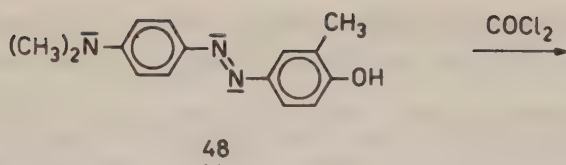
1.5.3. 4-(3-Formyl-4-hydroxyphenylazo)-benzolsulfosaures Natriumsalz 44 (p-SO₃Na)

Nach der Kupplung [Schema (14)] wird die Reaktionslösung mit Salzsäure neutral gestellt und das Natriumsalz der Sulfosäure mit 20 Vol% Natriumchlorid ausgesalzt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt dialysiert, da zur weiteren Verwendung das reine Natriumsalz benötigt wird.

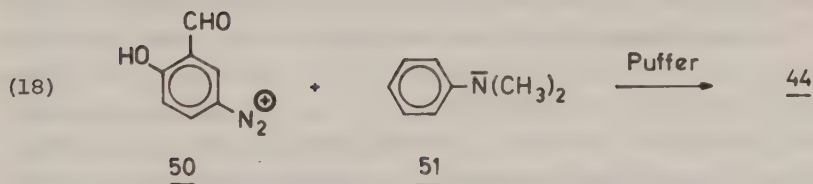
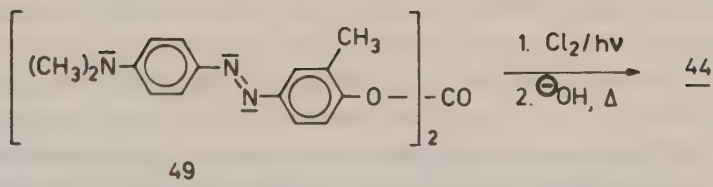
1.5.4. 5-(4-N,N-Dimethylaminophenylazo)-salicylaldehyd 44 (p-N(CH₃)₂)

Keine der in (14) bis (16) genannten Methoden liefert die gewünschte Verbindung. Als Alternativlösung bieten sich die Verfahren (17) und (18) an:





(17)



Der Weg nach (17) ist in Anlehnung an [87] und [88] entwickelt worden.

Die Chlorierung der Verbindung 49 führt zu vielen Nebenprodukten, deren Abtrennung mit viel Aufwand verbunden ist. Deshalb ist 44 nach (18) hergestellt worden. 5-Aminosalicylaldehyd 37 lässt sich indirekt diazotieren und durch längere Einwirkung des Diazoniumsalzes 50 auf N,N-Dimethylanilin 51 in gepufferter Lösung gewinnt man das gewünschte Rohprodukt 44. Durch Extraktion mit trockenem Benzol und anschliessender Umkristallisation im gleichen Lösungsmittel erhält man reines 44 (p-N(CH₃)₂).

1.6. HERSTELLUNG DER SPIROPYRANE

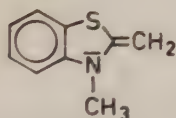
1.6.1. 6-(4-X-Phenylazo) - bzw. 6-(3-X-Phenylazo)-1',3',3'-trimethyl-spiro [(2H)-1-benzopyran-2,2'-indoline] 28

Nach [23] werden die Salicylaldehyde und 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (FISCHER-Base) in absolutem Methanol im Autoklaven bei 140°C während drei Stunden zur Reaktion gebracht. Dieses Verfahren hat sich als erfolgreich erwiesen. Versuche, die Kondensation in einem hochsiedenden polaren Lösungsmittel wie 3-Methoxybutanol-1 durchzuführen, sind am Problem gescheitert, die auf mit neutralem Aluminiumoxid gefüllten Säulen gereinigten Verbindungen 28 zur Kristallisation zu bringen. Offensichtlich ist bei der Kristallisation von 28 in gebräuchlichen Lösungsmitteln und in den dadurch gegebenen Temperaturintervallen die Häufungsgeschwindigkeit grösser als die Ordnungsgeschwindigkeit, was zu Ölen oder Harzen statt zu Kristallen führt. Der Vorteil des Autoklaven besteht darin, dass die Spiropyrane nach dem vollständigen Abkühlen in kristalliner, reiner Form vorliegen, was eine weitere Reinigung überflüssig macht. Die Reinheit der so hergestellten Verbindungen ist dünnschichtchromatographisch und elementaranalytisch, in zwei Fällen sogar gaschromatographisch nachgewiesen worden.

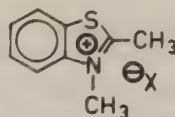
1.6.2. 6-(4-Nitrophenylazo)-3'-methyl-spiro [(2H)-1-benzopyran-2,2'-benzthiazolin] 30

Durch Reaktion von 3-Methyl-2-methylenbenzthiazolin 52 mit dem entsprechend substituierten Salicylaldehyd 44 in siedendem, absolutem Äthanol gewinnt man 30 nach dem Abkühlen der Reaktionslösung in kristalliner Form.

Bei der Umsetzung stellt sich die Frage, ob das 3-Methyl-2-methylenbenzthiazolin 52 oder dessen Quartärsalz 53 zum Einsatz gelangen soll.



52

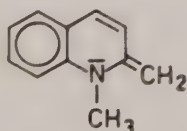


53

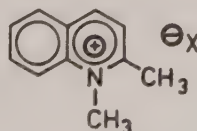
Die Herstellung von 52 in einem zweiphasigen System durch Behandlung von 53 mit Base führt zu verschiedenen Produkten mit wenig Anteil an 52 [89]. Deshalb wird 52 bei der Reaktion mit dem Salicylaldehyd in situ durch Piperidin erzeugt. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Base kontinuierlich, verdünnt mit absolutem Äthanol, der Reaktionslösung zugesetzt wird.

1.6.3. 6-(4-Nitrophenylazo)-1'-methyl-spiro [(2H)-1-benzopyran-2,2'-(2H)-chinolin] 31

In zu 1.6.2. analoger Reaktion erhält man durch Umsetzung von 1,2-Dimethylchinolinium-4'-toluolsulfonat 55 mit dem entsprechend substituierten Salicylaldehyd 44 in siedendem Äthanol die Verbindung 31. Ebenso wird mit Piperidin in situ aus 55 die Base 54 freigesetzt.



54



55

1.7. UEBERPRUEFUNG DER STRUKTUREN UND REINHEITSPRUEFUNG
 DER HERGESTELLTEN VERBINDUNGEN

1.7.1. Dünnschichtchromatographie

Alle hergestellten Substanzen sind dünnschichtchromatographisch untersucht worden. Trägermaterialien und Fliessmittel sind so ausgesucht, dass eine Schwanzbildung der Flecken unterblieb und die R_f -Werte zwischen 0,5 bis 0,7 lagen. Die Amine 33, 35 und 37 lassen sich auf den Chromatogrammen sichtbar machen, indem man die Chromatogramme in ein Gefäss mit salpetriger Säure stellt und nachher mit einer mit Natriumacetat gepufferten 2-Naphthol-lösung besprüht. Die roten Kupplungsprodukte sind gut sichtbar.

Die Spiropyrane 28 wandern auf den Adsorbentien in der geöffneten Merocyanin-Form. Die Flecken sind demnach violett. Beim Auftragen der Lösungen muss beachtet werden, dass die Umwandlung in das Merocyanin 29 vor der Entwicklung vollständig erfolgt, andernfalls öffnet sich der noch geschlossene Anteil während des Chromatographierens und man erhält Streifen anstelle von Flecken. Dies lässt sich leicht zeigen, indem man das Chromatogramm nach der Entwicklung trocknet und um 90° gedreht nochmals entwickelt.

In den Tabellen 1 bis 3 sind die Trägermaterialien und Fliessmittel für die jeweiligen Verbindungen zusammengefasst:

Tabelle 1: Träger und Fließmittel zur Chromatographie der Amine

Amin	Träger	Fließmittel
<u>33</u>	Kieselgel F ₂₅₄ (d=0,25mm)	Benzol/Aethanol 9:1
<u>35</u>	Aluminiumoxid (d=0,2mm) neutral F ₂₅₄	Benzol/Aceton 4:1
<u>37</u>	Aluminiumoxid (d=0,2mm) neutral F ₂₅₄	Fließmittel 1 *

Tabelle 2: Träger und Fließmittel zur Chromatographie der substituierten Spiropyrane 28, 30 und 31

Spiropyran	Träger	Fließmittel
<u>28</u>	Aluminiumoxid (d=0,2mm) neutral F ₂₅₄	Chlorbenzol/Dioxan 9:1
<u>28(p-SO₃Na)</u>	Aluminiumoxid (d=0,2mm) neutral F ₂₅₄	Chloroform/Methanol 1:1
<u>30</u>	Aluminiumoxid (d=0,2mm) neutral F ₂₅₄	Chlorbenzol/Methanol 1:1
<u>31</u>	Aluminiumoxid (d=0,2mm) neutral F ₂₅₄	Chlorbenzol/Methanol 1:1

Tabelle 3: Träger und Fliessmittel zur Chromatographie der substituierten Salicylaldehyde 44

Aldehyd	Träger	Fliessmittel
<u>44</u>	Aluminiumoxid (d=0,2mm) neutral F ₂₅₄	Fliessmittel 1*
<u>44(p-SO₃Na)</u>	Aluminiumoxid (d=0,2mm) neutral F ₂₅₄	Benzol/Methanol 7:3

* Das Fliessmittel 1 setzt sich aus Benzol, Methanol, n-Amyl-alkohol und Wasser im Verhältnis 17,5:17,5:8,8:6,2 zusammen.

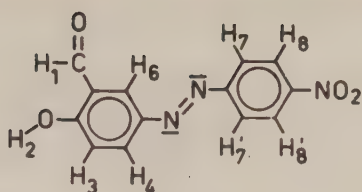
1.7.2. Gaschromatographische Untersuchung der Verbindungen 28(p-NO₂) und 28(m-NO₂)

Erstaunlicherweise lässt sich die Verbindung 28(p-NO₂) bei 225°C unzersetzt gaschromatographisch untersuchen. Damit ist die Reinheit zusätzlich zur Dünnschichtchromatographie belegt.

Dasselbe gilt für das Spiropyran 28(m-NO₂), doch lässt sich eine Zerstörung während der Aufnahme des Chromatogramms bei 280°C nicht vermeiden. Als Referenzsubstanz dient dabei die Verbindung 28(p-NO₂).

1.7.3. ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung 44(p-NO₂)

Zum leichteren Verständnis der Interpretation des NMR-Spektrums der Verbindung 44(p-NO₂) [Abb. 4] ist hier die Numerierung der Protonen gegeben:



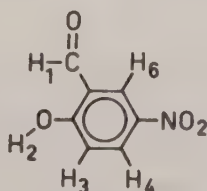
44 (p-NO₂)

Die δ -Werte stehen als Mass für die chemische Verschiebung. Die Spinkopplungskonstanten sind in Hz angegeben.

Die Protonen H_7 , H_8 , H_7' und H_8' des paradisubstituierten Benzols erscheinen als Multiplett bei 8,20 ppm. Die Spinkopplungskonstante der orthoständigen Protonen beträgt 9 Hz.

Eine ähnliche Verschiebung zeigen die beiden Protonen H_4 und H_6 . Eine genaue Zuordnung der Linien ist deshalb nicht möglich. Die Integration des Spektrums zwischen 7,5 und 9 ppm liefert jedoch einen Wert, der insgesamt sechs Protonen entspricht. Ein Dublett bei 7,20 ppm mit einer Spinkopplungskonstanten von 9 Hz entsteht durch Orthokopplung der Protonen H_3 und H_4 . Das Aldehydproton H_1 liefert ein Singulett bei 10,39 ppm. Das phenolische Proton H_2 ist auf dem Spektrum nicht mehr aufgezeichnet.

Als Vergleich sind noch die δ -Werte von 5-Nitrosalicylaldehyd 36 angeführt [90].



36

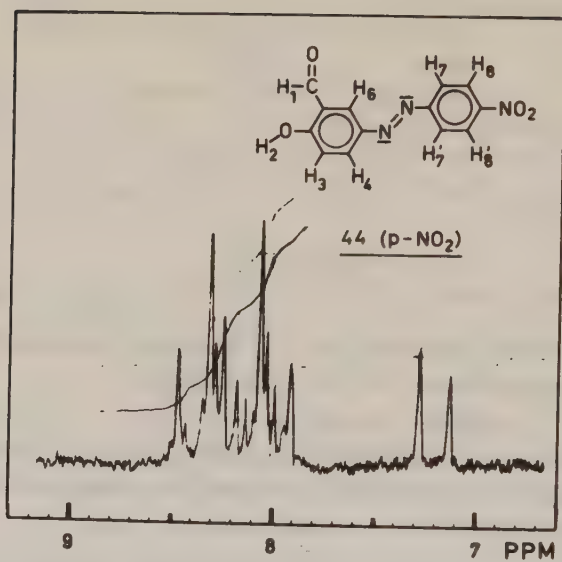


Abb. 4: 60 MHz-NMR-Spektrum der Verbindung 44 (p-NO₂) in (CD₃)₂SO

Tabelle 4: Chemische Verschiebung und Spinkopplungskonstante von 36 und 44(p-NO₂)

Verbindung	H ₁ [δ]	H ₃ [δ]	J _{3,4} [Hz]	Lösungsmittel
<u>36</u>	10,03	7,13	9,02	CDCl ₃
<u>44(p-NO₂)</u>	10,39	7,20	9,0	(CD ₃) ₂ SO

1.7.4. IR-Spektrum der Verbindung 44(p-NO₂)

Die Abbildung 5 zeigt das IR-Spektrum von 44(p-NO₂) in Kaliumbromid.

Die charakteristische Carbonylfrequenz erscheint bei 1664 cm⁻¹. Zum Vergleich dient der 5-Nitrosalicylaldehyd 36 [91] mit der entsprechenden Bande bei 1674 cm⁻¹. Die asymmetrische Streck-schwingung der Nitrogruppe wird bei 1529 cm⁻¹, die symmetrische bei 1327 cm⁻¹ gefunden. Beim Aldehyd 36 geben BROOKS und MORMAN [91] für die Nitrogruppe 1541 cm⁻¹, bzw. 1347 cm⁻¹ an. Unter Berücksichtigung des Einflusses der paraständigen Azobrücke ergibt sich eine gute Uebereinstimmung. Die O-H-Valenzschwingung tritt bei 3090 cm⁻¹ auf, wiederum vergleichbar mit Verbindung 36. Die breite Bande entsteht durch H-Brückenbindung mit der Aldehydgruppe.

Bei 1412 cm⁻¹ zeigt sich eine mittelstarke Bande der Azobrücke. Da es sich bezüglich der Azobrücke um ein unsymmetrisch substituiertes Molekül handelt, sind die Schwingungen IR-aktiv. Als Modells substanz kann das Natriumsalz der 5-(4-Nitrophenylazo)-salicylsäure 56 angeführt werden, das von KROSS und FESSEL [92] vermessen worden ist.

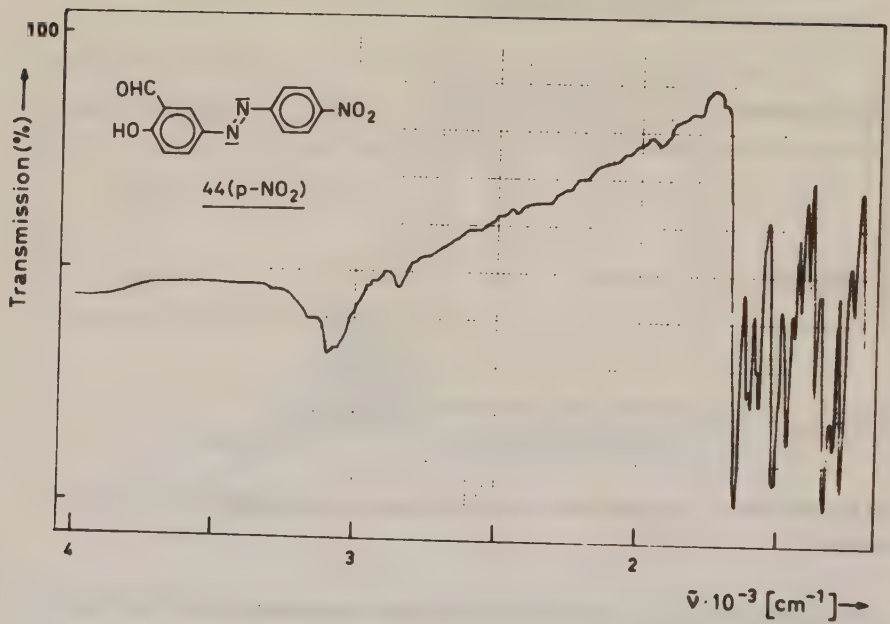
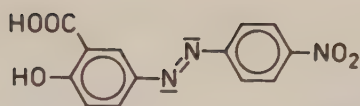


Abb. 5: IR-Spektrum der Verbindung 44(p-NO₂) in KBr



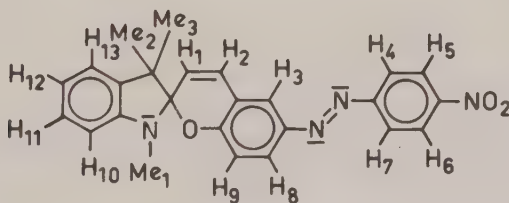
56

In dieser Verbindung wird die Schwingung der Azogruppe bei 1416 cm^{-1} gefunden. Den gleichen Wert geben auch KUEBLER, LUETTKE und WECKHERLIN [93] an.

Die Bande im "fingerprint"-Bereich bei 852 cm^{-1} weist noch auf paradisubstituiertes Benzol hin.

1.7.5. ^1H -NMR-Spektrum der Verbindungen 28 (p-NO₂) und 30

Die Protonen der Verbindung 28 (p-NO₂) [Abb. 6] werden wie folgt nummeriert:



28 (p-NO₂)

Die beiden olefinischen Protonen H₁ und H₂ erscheinen je als Dublett bei 5,84 ppm für H₁ und 7,01 ppm für H₂. Die Spinkopplungskonstante beträgt 10,3 Hz.

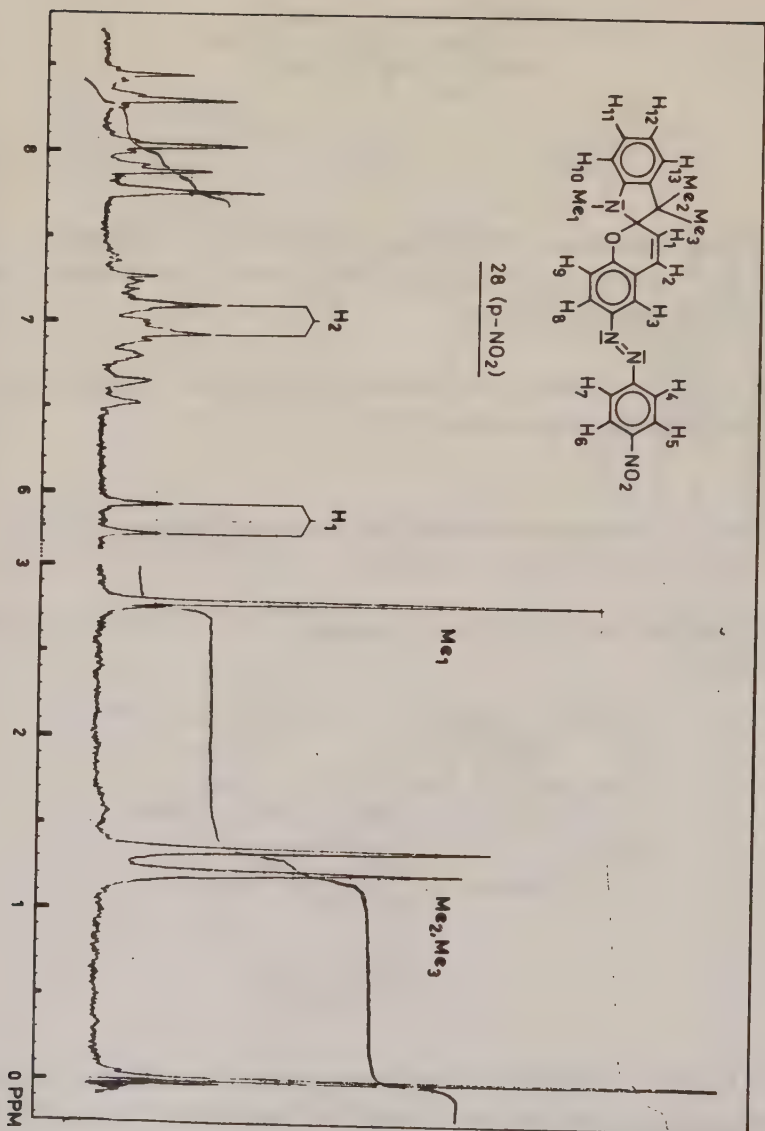
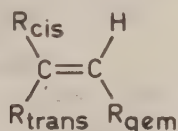


Abb. 6: 60 MHz-Spektrum der Verbindung 28 (p-NO₂) in CDCl₃

Die chemische Verschiebung dieser Protonen lässt sich nach der Formel (1) berechnen [94].

$$(1) \quad \delta = 5,25 + Z_{\text{gem}} + Z_{\text{cis}} + Z_{\text{trans}}$$

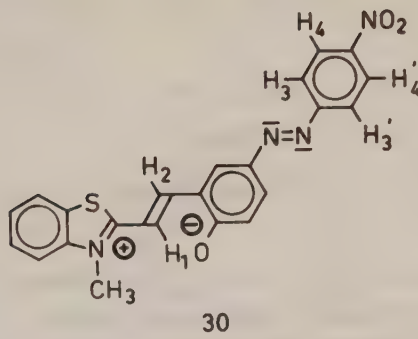


Werden die Werte für $R_{\text{cis}} = \text{H}$, $R_{\text{trans}} = \text{"aromatic fixed"}$ und $R_{\text{gem}} = \text{Alkylring}$ verwendet, ergibt sich für H_1 ein Wert von 5,89 ppm, in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert von 5,84 ppm.

Das Multipllett der Protonen H_4 bis H_7 erscheint bei 8,16 ppm mit einer Spinkopplungskonstanten der orthoständigen Protonen H_4 und H_5 , sowie H_6 und H_7 von 9 Hz. Man vergleiche das Spektrum der Verbindung 44(p-NO₂) unter 1.7.3. Die restlichen Linien des Multipletts lassen sich nicht eindeutig zuordnen. Die Protonen der N-Methylgruppe ergeben ein Singulett bei 2,77 ppm. Die beiden chemisch nicht äquivalenten Methylgruppen am 3'-C-Atom liefern je ein Singulett bei 1,22 bzw. 1,34 ppm. Ein Vergleich mit anderen Spiropyranen [95] zeigt die Aehnlichkeit der δ -Werte der Methyl- und Olefinprotonen. Die grösste Abweichung beträgt 0,08 ppm.

Das Spektrum der Verbindung 28(m-NO₂) liefert für die Methyl- und Olefinprotonen dieselben Werte. Der metasubstituierte Benzolteil zeigt ein gänzlich anderes Spektrum. Daraus lässt sich nur das zu H_4 analoge Proton H'_4 mit Sicherheit bei 8,72 ppm zuordnen.

Die Verbindung 30 liegt in der offenen, dipolaren Form, also als Merocyanin, vor.



Deutlich ist das Multiplett des paradisubstituierten Benzols vorhanden (9,03 ppm). Die Bindungsordnung im Phenylazoteil wird bei der Oeffnung der Spiroverbindung somit nicht wesentlich beeinflusst.

Das Signal der N-Methylgruppe verschiebt sich in polaren Strukturen wie 53 gegenüber 52 um 1 bis 1,5 ppm zu tieferem Feld [96]. Der Wert von 4,47 ppm für das Singulett ist in guter Uebereinstimmung mit demjenigen des 3-Methyl-2-(4-vinylbenzimidazolyl)-benzthiazolium-perchlorat von KELLER [37].

Die Spinkopplungskonstante der olefinischen Protonen H_1 und H_2 von ca. 10 Hz schliesst eine zu anderen Merocyaninen analoge trans-Form nicht aus, wenn man berücksichtigt, dass die Bindungsordnung durch Elektronendelokalisation im Vergleich zu Aethylen vermindert ist. Dadurch werden die Kopplungskonstanten bis zu 5 Hz verkleinert [96 a].

1.7.6. Massenspektrum der Verbindung 28 (p-NO₂)

Die Verbindung 28 (p-NO₂) wurde bei einer Temperatur von 260 bis 280°C und einem Druck von $2 \cdot 10^{-6}$ Torr massenspektroskopisch untersucht. In Abbildung 7 ist die relative Häufigkeit der Fragmente gegen die Massenzahl aufgetragen.

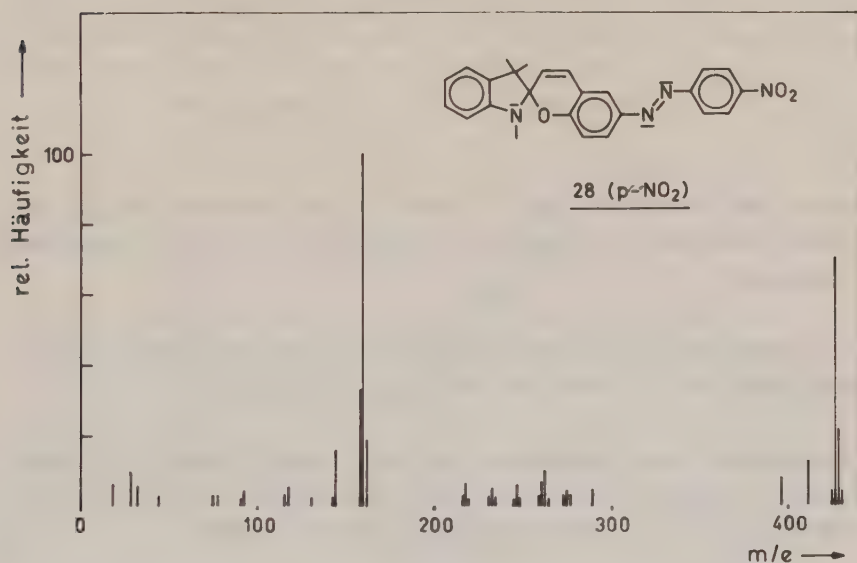
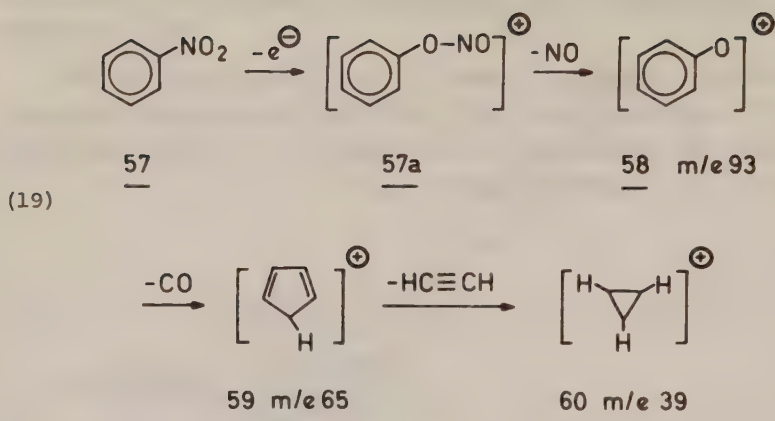


Abb. 7: Massenspektrum der Verbindung 28 (p-NO₂)

Das Spektrum dieses Spiropyrans zeigt bei der Massenzahl 426 den Molekülpeak. Bei 411 ^m/e tritt der erwartete [M-CH₃]⁺ - Peak auf. Nach [97] zerfallen aromatische Nitroverbindungen unter Umlagerung nach (19):

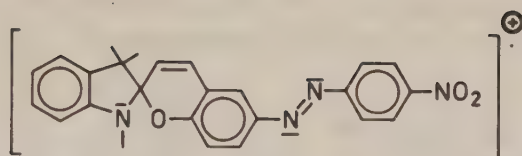


Sowohl die Fragmente $[\text{M-NO}]^+$ bei 396 m/e, als auch das um ein H-Atom verminderte 59 bei 64 m/e und C_3H_3 bei 39 m/e lassen sich nachweisen.

Die Abspaltung eines Sauerstoffatoms aus der Nitrogruppe [97] führt zum $[\text{M-O}]^+$ -Peak bei 410 m/e.

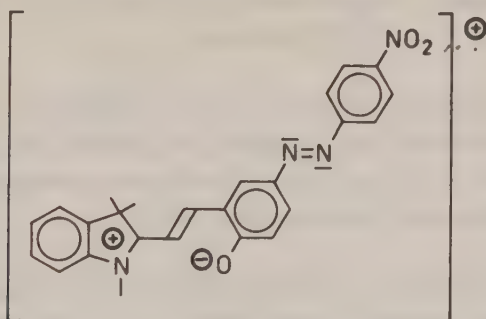
Ein analoger Abbau lässt sich für das Fragment $[\text{M-CH}_3]^+$ nachweisen. Es werden bei 381 m/e, $[(\text{M-CH}_3)\text{-NO}]^+$, und bei 365 m/e, $[(\text{M-CH}_3)\text{-O}]^+$, die entsprechenden Peaks gefunden.

Die weiteren Fragment-Ionen lassen sich nur erklären, wenn man annimmt, dass bei der Ionisierung der Verbindung 28 ($p\text{-NO}_2$) zwei verschiedene Strukturen mit der Massenzahl 426 entstehen, die entsprechend weiter zerfallen können. Die Struktur 28' entsteht durch Elektronenbeschuss direkt aus der ursprünglichen Verbindung.



28 (p-NO₂)

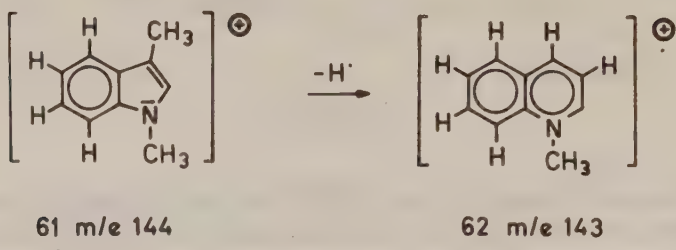
Die thermische Spaltung der 1,2-Bindung von 28(p-NO₂) führt zur bekannten Struktur 29, die nach der Ionisierung 29' liefert. Es könnte auch sein, dass 29' durch Oeffnung von 28' entsteht.



29 (p-NO₂)

Das Fragment-Ion $[M-C_6H_4N_2O_2]^+$ bei 290 m/e entsteht durch Spaltung der Azobrücke. Wenn die Spaltung der Bindung zwischen dem C-6-Atom und dem benachbarten Azostickstoffatom erfolgt, ergibt sich ein Peak des Fragmentes $[M-N_2C_6H_4NO_2]^+$ bei 276 m/e. Die Peaks bei 275 bzw. 261 m/e entsprechen den oben gezeigten demethylierten Strukturen. Der Basispeak bei 159 m/e repräsentiert das Indolin [54]. Durch Abspaltung einer Methylgruppe entsteht ein Peak bei 144 m/e.

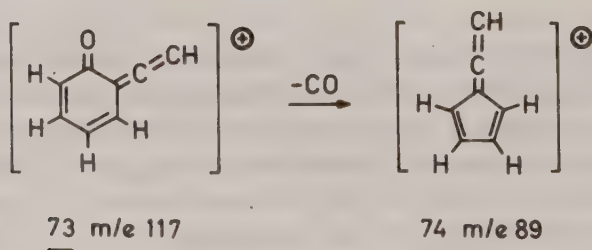
Durch Abgabe eines Wasserstoffatoms gelangt man zur Struktur 62 [98]. Ein Peak bei 143 m/e ist gefunden worden.



Der weitere Zerfall des Fragments 63 lässt sich an Schema (20) veranschaulichen [99], [100] (Seite 43).

Der Zerfall zum Benzolkation 69 mit der Massenzahl 76 scheint dabei, gemessen an den Intensitäten der Peaks, bevorzugt zu sein. Alle diese in Schema (20) angeführten Bruchstücke können im Massenspektrogramm nachgewiesen werden.

Durch den Zerfall des Pyranbruchstückes bei der Spaltung der Spiroverbindung entsteht das Fragment-Ion 73. Analog dem Phenolzerfall [101], [102] wird CO eliminiert unter Bildung der Struktur 74.



Die wichtigsten Fragment-Ionen und ihre mögliche Struktur sind in der Tabelle 5 aufgeführt.

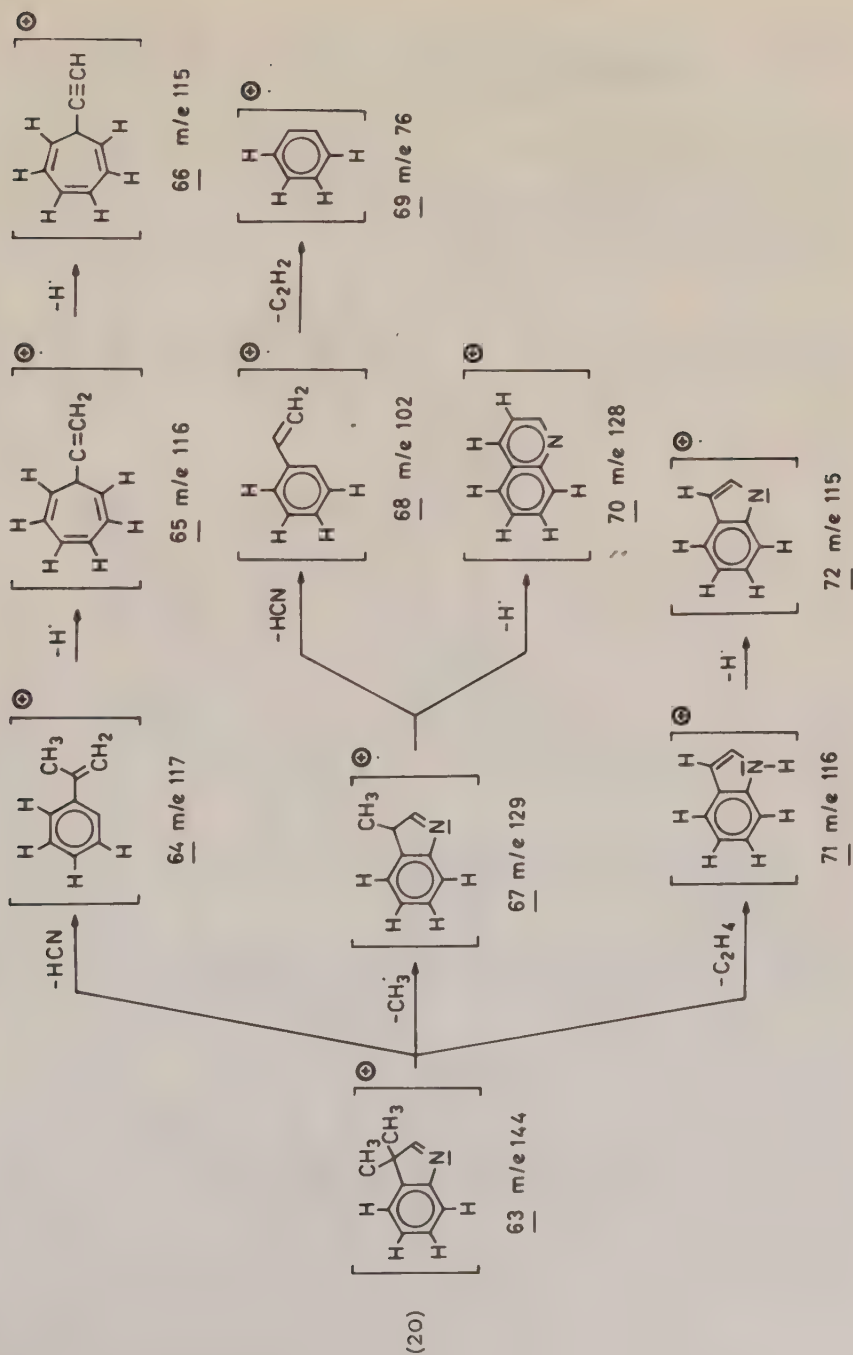
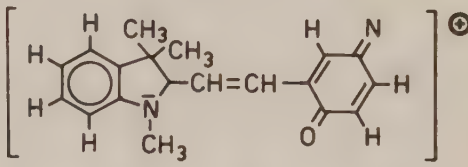
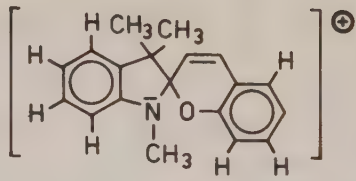
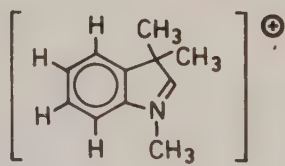
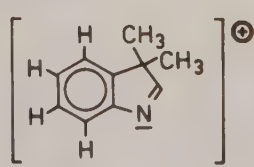
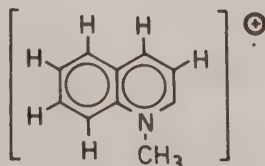
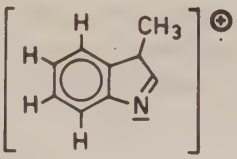
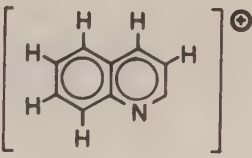
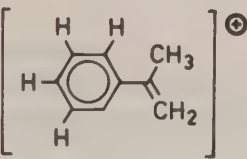
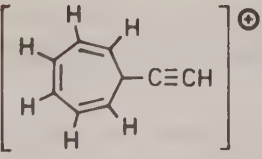
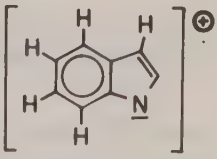
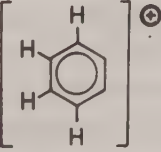


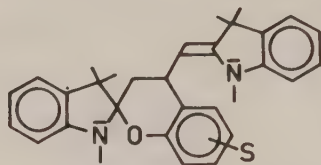
Tabelle 5: Die wichtigsten Fragment-Ionen aus dem Massenspektrum von 28(p-NO₂)

m/e	Fragment-Ion	mögliche Struktur
426	$[M]^+$	
290	$[M - C_6H_4N_2O_2]^+$	
276	$[M - C_6H_4N_3O_2]^+$	
159	$[M - C_{14}H_9N_3O_3]^+$	
144	$[M - C_{15}H_{12}N_3O_3]^+$	
143	$[M - C_{15}H_{13}N_3O_3]^+$	

m/e	mögliche Struktur
129	
128	
117	
115	 
76	

1.7.7. Molekulargewichtsbestimmung der Verbindung 28(p-NO₂)

Die thermoelektrische Molekulargewichtsbestimmung der Verbindung 28(p-NO₂) in Dichlormethan hat einen Wert von 433 ergeben. Dieser Wert, die Elementaranalyse und vor allem das Massenspektrum schliessen eine Verbindung des folgenden Typs aus [23]:



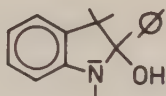
75

Solche Verbindungen können in Konkurrenz zur gewünschten Verbindung 28 entstehen, wenn im Reaktionsablauf ein weiteres Äquivalent 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (FISCHER-Base) angelagert wird.

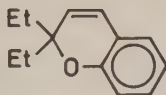
1.7.8. UV-VIS-Spektren der Verbindungen 28, 30 und 31

TYER und BECKER [65] haben gezeigt, dass in Indolinospiropyranen die π -Systeme der beiden Molekülhälften orthogonal sind. Damit besteht das UV-Spektrum eines Spirans in erster Näherung aus der Addition der Spektren der beiden Hälften. Als Modellsubstanzen für das Spiropyran 78 dienen das Indolin 76 und das 2,2-Di-äthylchromen 77. Die rechnerische Ueberlagerung der Einzelspektren hat zu guter Uebereinstimmung geführt. Die geringen Abweichungen haben ihre Ursache in der Wahl der Modellsubstanzen, in der möglichen Wechselwirkung der Methylgruppen in der Indolin-hälfte mit dem einsamen Elektronenpaar des Sauerstoffs im

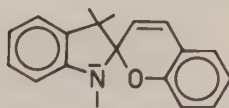
Chromenteil, sowie der vermuteten Einflussnahme der einsamen Elektronenpaare von Stickstoff und Sauerstoff auf die geometrisch günstig stehenden π -Elektronen der beiden Hälften.



76

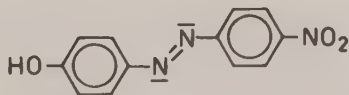


77



78

Abbildung 8 zeigt das UV-VIS-Spektrum der Verbindung 28 ($p\text{-NO}_2$). Diese Verbindung besitzt zwei Maxima bei 295 nm (33898 cm^{-1}) und 244 nm (40984 cm^{-1}), welche im Spektrum des Spiropyrans 78 ebenfalls auftreten. Die entsprechenden Werte betragen 292 nm (34247 cm^{-1}) und 240 nm (41667 cm^{-1}). Der substituierte Chromenteil zeigt ein Maximum bei 398 nm (25126 cm^{-1}). Als Modell könnte 4-Hydroxy-4'-nitroazobenzol 79 dienen, dessen Absorptionsmaximum bei 384 nm (26042 cm^{-1}) liegt [86].



79

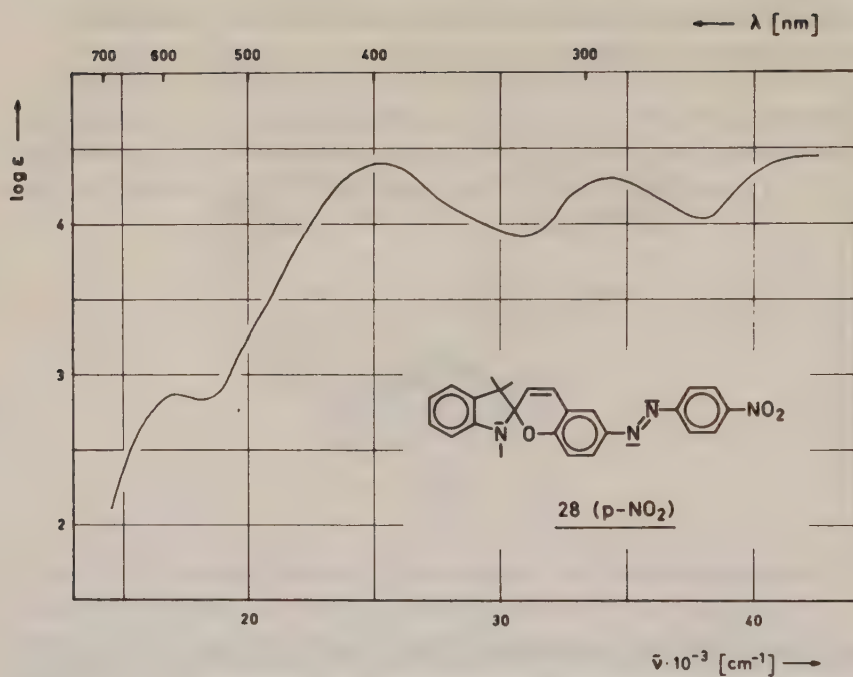


Abb. 8: UV-VIS-Spektrum der Verbindung 28(p-NO₂), $6,41 \cdot 10^{-5}$ molar in Methanol

Der Einfluss des Substituenten X in den Verbindungen 28 auf das Absorptionsmaximum der Azobrücke ist in Abbildung 9 dargestellt. Diese Beziehung lässt sich in einer HAMMETT-Korrelation [83] ausdrücken.

Die allgemeine Gleichung (2)

$$(2) \quad \tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0 = \sigma \cdot \rho \quad [\text{cm}^{-1}]$$

erhält für den angegebenen Zusammenhang die numerische Form (3):

$$(3) \quad \tilde{\nu} - 27480 = -2,4 \cdot 10^3 \sigma \quad [\text{cm}^{-1}]$$

mit einem Regressionsfaktor von 0,87.

Eine vergleichbare Untersuchung der Abhängigkeit zwischen Absorptionsmaximum und der HAMMETTschen Substituentenkonstante findet man auch bei ROSS und REISSNER [103].

In der Tabelle 6 sind die Absorptionsmaxima und die dazu gehörigen Extinktionswerte zusammengefasst.

Das aus der Reihe fallende Verhalten der Verbindung 28 ($\text{p-N}(\text{CH}_3)_2$) ist auch von SAWICKI [104],[105] gefunden worden. Offenbar sind neben den induktiven auch andere Effekte wirksam, so dass sich diese Verbindung nicht in eine HAMMETT-Beziehung einordnen lässt.

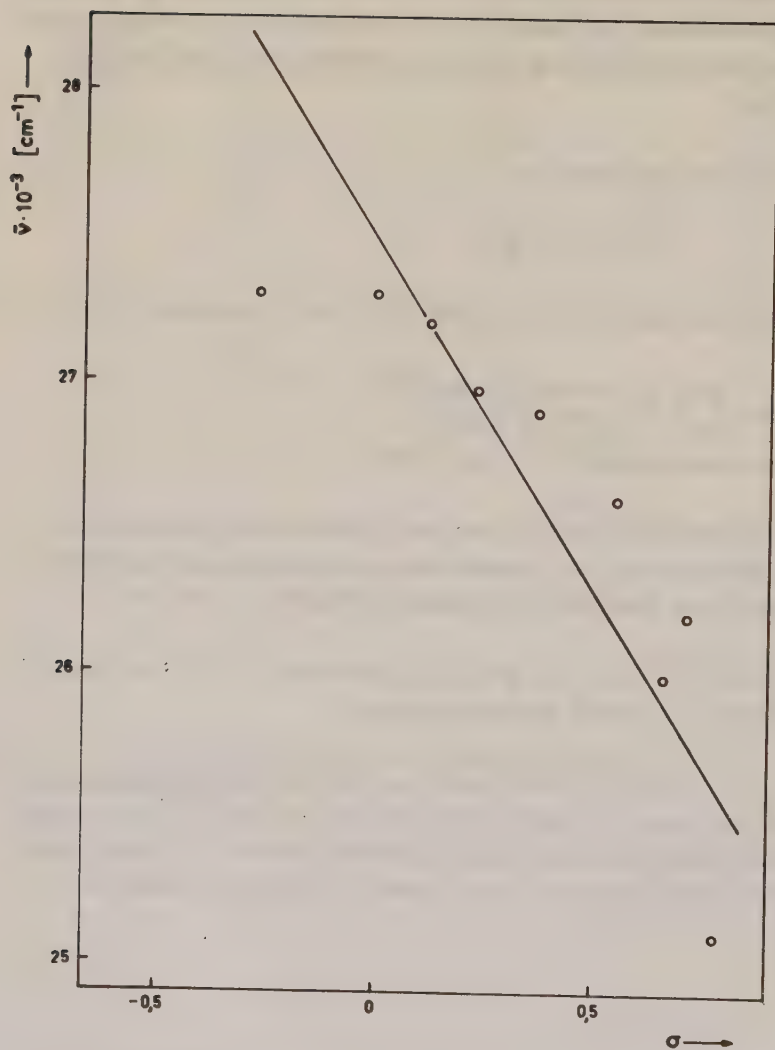


Abb. 9: HAMMETT-Korrelation zwischen Absorptionsmaxima der Verbindungen 28 in Methanol und σ -Werten der Substituenten X

Tabelle 6: Maxima und molare Extinktionskoeffizienten der Verbindungen 28 in Methanol bei Raumtemperatur

Spiropyran	$\lambda_{\max 1}$ [nm]	$(\log \epsilon_{\max 1})$	$\lambda_{\max 2}$ [nm]	$(\log \epsilon_{\max 2})$	$\lambda_{\max 3}$ [nm]	$(\log \epsilon_{\max 3})$
<u>28 (p-H)</u>	366	(4, 38)	287	(4, 31)	239	(4, 46)
<u>28 (p-CF₃)</u>	376	(4, 36)	288	(4, 31)	241	(4, 35)
<u>28 (p-CN)</u>	386	(4, 33)	281	(4, 40)	241	(4, 49)
<u>28 (p-Cl)</u>	371	(4, 41)	290	(4, 31)	241	(4, 46)
<u>28 (m-Cl)</u>	372	(4, 39)	277	(4, 33)	241	(4, 49)
<u>28 (p-N(CH₃)₂)</u>	414	(4, 46)	-	-	246	(4, 40)
<u>28 (p-OCH₃)</u>	366	(4, 46)	277	(4, 40)	244	(4, 46)
<u>28 (m-OCH₃)</u>	368	(4, 34)	286	(4, 29)	244	(4, 42)
<u>28 (p-NO₂)</u>	398	(4, 38)	292	(4, 29)	240	(4, 42)
<u>28 (m-NO₂)</u>	382	(4, 34)	277	(4, 36)	245	(4, 47)
<u>28 (p-SO₃Na)</u>	371	(4, 46)	289	(4, 34)	240	(4, 46)

Die UV-VIS-Spektren der Verbindungen 30 und 31 sind in den Abbildungen 10a und 10b dargestellt. Sie liegen in der "offenen Form", also als Merocyanine, vor. Ihre Hauptabsorptionsmaxima mit den dazu gehörenden Extinktionskoeffizienten sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Absorptionsmaxima und molare Extinktionskoeffizienten der Verbindungen 30 und 31

Merocyanin	λ_{max} [nm]	(log ϵ)
<u>30</u>	627	(4,81)
<u>31</u>	639	(4,87)

In allen untersuchten protischen und aprotischen, sowie polaren und unpolaren Lösungsmitteln liegen 30 und 31 als Merocyanine vor.

Damit ist nach den Ueberlegungen auf Seite 15 der Ort in der Elektrophilereihe der verwendeten Heterocyklen gefunden, wo der Wechsel der in Lösung stabilen Form vom Spiropyran zum Merocyanin auftritt. Das C-2-Atom des 1,3,3-Trimethylindolinderivats ist noch elektrophil genug, um die ringgeschlossene Form, also das Spiropyran, zu begünstigen. Beim 3-Methylbenzthiazolinderivat hingegen reicht die Elektrophilie des Kohlenstoffs zum Ringschluss nicht mehr aus, so dass das Merocyanin die stabilere Form darstellt. Für das 1-Methyldihydrochinolinderivat gilt dies dann noch in verstärktem Masse.

Diese Aussagen gelten für die hier untersuchten Systeme mit einer Nitrogruppe in 4"-Stellung.

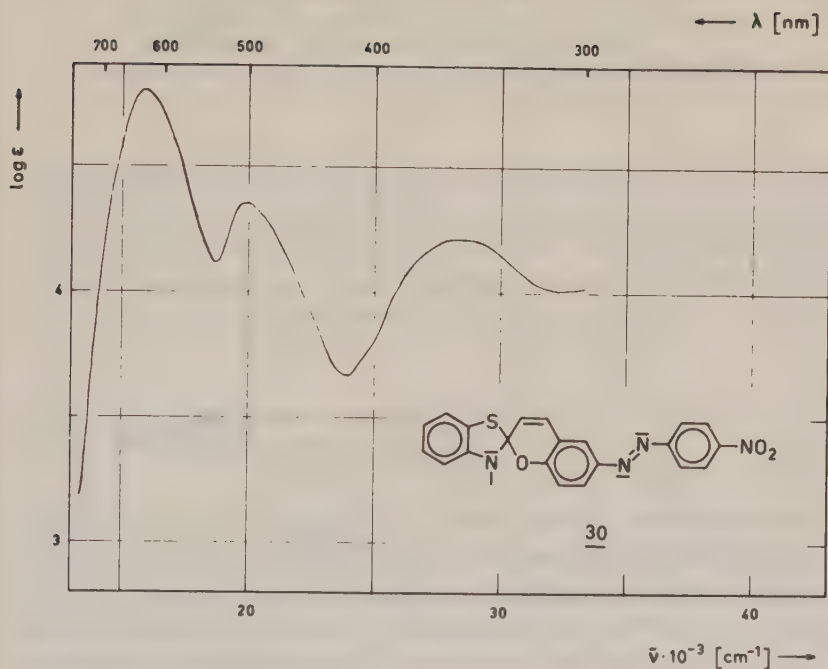


Abb. 10a: UV-VIS-Spektrum der Verbindung 30, $2,67 \cdot 10^{-5}$ molar in N,N-Dimethylformamid

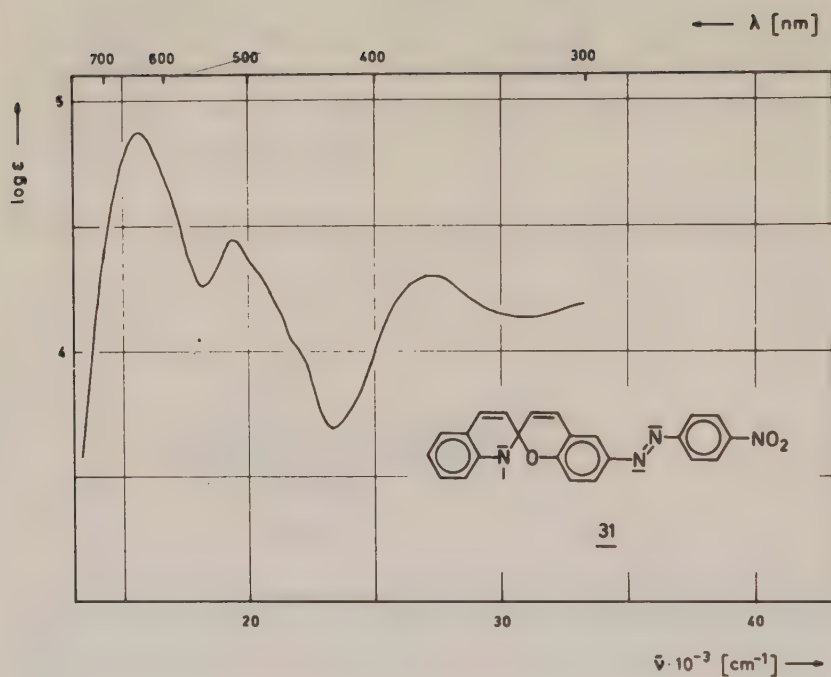


Abb. 10b: UV-VIS-Spektrum der Verbindung 31, $2,10 \cdot 10^{-5}$ molar in N,N-Dimethylformamid

1.8. KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN DES RINGSCHLUSSES VON MERO-
CYANINEN UND HAMMETT-KORRELATION DER GESCHWINDIGKEITS-
KONSTANTEN UND AKTIVIERUNGSPARAMETER

Der Ringschluss eines Merocyanins zum Spiropyran erfolgt thermisch und stellt eine Reaktion erster Ordnung dar. Bei der Reaktion greift ein elektrophiles Zentrum das Phenolat-Ion an. Aus dem Zusammenhang zwischen Ringschlusskinetik und Substituent lässt sich eine HAMMETT-Beziehung herleiten.

1.8.1. Methode

Zur Öffnung der Spiropyrane werden diese in Dichlormethan gelöst, an basischem Aluminiumoxid adsorbiert und mit Methanol eluiert. Die Extinktion der methanolischen Lösung wird bei 600 nm spektroskopisch in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Das kinetische Zeitgesetz liefert die gesuchten Geschwindigkeitskonstanten.

Werden diese Untersuchungen bei mindestens drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, so lassen sich die freie GIBBSsche Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger$, die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ berechnen.

Die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ ist definiert durch (4a) [106],

$$(4a) \quad \Delta H^\ddagger = RT^2 \frac{d(\ln k)}{dT} - RT$$

die freie GIBBSsche Aktivierungsenergie $\Delta G^\ddagger$ durch (4b).

$$(4b) \quad \Delta G^\ddagger = RT \cdot \ln \frac{R \cdot T \cdot k}{N \cdot h}$$

Die bekannteste Verknüpfung von Geschwindigkeitskonstante und Aktivierungsenergie ist die ARRHENIUS-Gleichung (5) [106]:

$$(5) \quad \frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

Integriert (6):

$$(6) \quad k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

k Geschwindigkeitskonstante

A ARRHENIUS-Frequenzfaktor

E_a ARRHENIUS-Aktivierungsenergie

R absolute Gaskonstante

T absolute Temperatur

Aus den Gleichungen (4a) und (5) erhält man die Beziehung (7):

$$(7) \quad \Delta H^\ddagger = E_a - RT$$

$\Delta H^\ddagger$ gewinnt man aus der Beziehung (7). Die Gleichung (8) liefert $\Delta G^\ddagger$:

$$(8) \quad \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

Die Gleichungen (4b), (6) und (8) ergeben (9):

$$(9) \quad \Delta S^{\ddagger} = R(\ln A - \ln \frac{k_B}{h} T - 1)$$

Die Auswertung der E-t-Kurven ist nach GUGGENHEIM [107] erfolgt, da der Endwert E_{∞} nicht gemessen werden konnte. Dazu ist das Zeitgesetz (10) verwendet worden [107]:

$$(10) \quad \ln (E_t - E_{t+\Delta t}) = -k \cdot t + c$$

Dabei soll Δt mindestens eine halbe und höchstens drei Halbwertszeiten betragen.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k 1. Ordnung nach (10) ist auf einem programmierbaren Tischrechner (COMPUCORP 145 E) durchgeführt worden. Damit wird die Gerade mit der besten Regression nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadratsumme ermittelt. Zusätzlich zum Mittelwert von k wird noch dessen Standardabweichung bestimmt.

Es ist wichtig, dass das an Adsorbentien hergestellte Merocyanin identisch ist mit dem photolytisch aus dem Spiropyran erzeugten, was EVANS, TOTH und LEERMAKERS [70] gezeigt haben. Die partielle Zerstörung der Moleküle an Adsorbentien, wie sie von GAUTRON et al. [54] gefunden worden ist, tritt hier nicht auf. Zum ersten liefern analysenreine Spiropyrane, die über mit Aluminiumoxid gefüllte Säulen gelassen worden sind, wieder korrekte elementaranalytische Werte. Zum zweiten sind die Spektren von nicht umgesetztem Spiropyran und demjenigen, das durch Adsorption geöffnet und dann eluiert worden ist, danach sich thermisch wieder geschlossen hat, identisch.

Bei jeder angegebenen Temperatur sind von jeder Substanz mindestens drei Messungen durchgeführt worden, um die Genauigkeit zu steigern, sowie die Reproduzierbarkeit zu prüfen. Zur Auswertung sind die Mittelwerte verwendet worden.

1.8.2. Resultate

In Tabelle 8 sind die $\log k$ -Werte für verschiedene Temperaturen angeführt.

Trägt man $\log k$ gegen die HAMMETTschen σ -Werte [108]-[110] bei den angegebenen Temperaturen auf, so erhält man die Diagramme 11a - c.

Für die eingezeichneten Geraden a - c gilt die Gleichung (11):

$$(11) \quad \sigma = a \log k_T + b$$

Für die verschiedenen Temperaturen eingesetzt:

$$0,8^{\circ}\text{C}: \quad \sigma = -0,95 (\pm 0,01) \log k_{0,8}^{\circ} - 0,50 (\pm 0,01) \\ \text{mit dem Regressionsfaktor } r = 0,999$$

$$13,0^{\circ}\text{C}: \quad \sigma = -1,04 (\pm 0,02) \log k_{13,0}^{\circ} + 0,08 (\pm 0,01) \\ \text{mit dem Regressionsfaktor } r = 0,998$$

$$22,7^{\circ}\text{C}: \quad \sigma = -1,12 (\pm 0,04) \log k_{22,7}^{\circ} + 0,59 (\pm 0,02) \\ \text{mit dem Regressionsfaktor } r = 0,995$$

Daraus lässt sich für $\sigma = 0 \log k_T^{\circ}$ errechnen:

$$\log k_{0,8}^{\circ} = -0,53 (\pm 0,01) \text{ min}^{-1}$$

$$\log k_{13,0}^{\circ} = + 0,08 (\pm 0,01) \text{ min}^{-1}$$

$$\log k_{22,7}^{\circ} = + 0,53 (\pm 0,04) \text{ min}^{-1}$$

Der Zusammenhang zwischen Temperatur und $\log k_T^{\circ}$ besteht in (12) [106]:

$$(12) \quad \log k_T^{\circ} = - \frac{C}{T} + D \quad (T \text{ in } ^{\circ}\text{K})$$

Wird die HAMMETT-Gleichung (13)

$$(13) \quad \log k_T - \log k_T^{\circ} = \rho_T \sigma$$

nach ρ_T aufgelöst und mit (11) substituiert, erhält man die Beziehung (14):

$$(14) \quad \rho_T = \frac{\log k_T - \log k_T^{\circ}}{a \log k_T + b}$$

Setzt man $\log k_T = 0$, so vereinfacht sich (14) zu (15):

$$(15) \quad \rho_T = - \frac{\log k_T^{\circ}}{b}$$

oder, da (16) gilt

$$(16) \quad \log k_T^{\circ} = - \frac{b}{a}$$

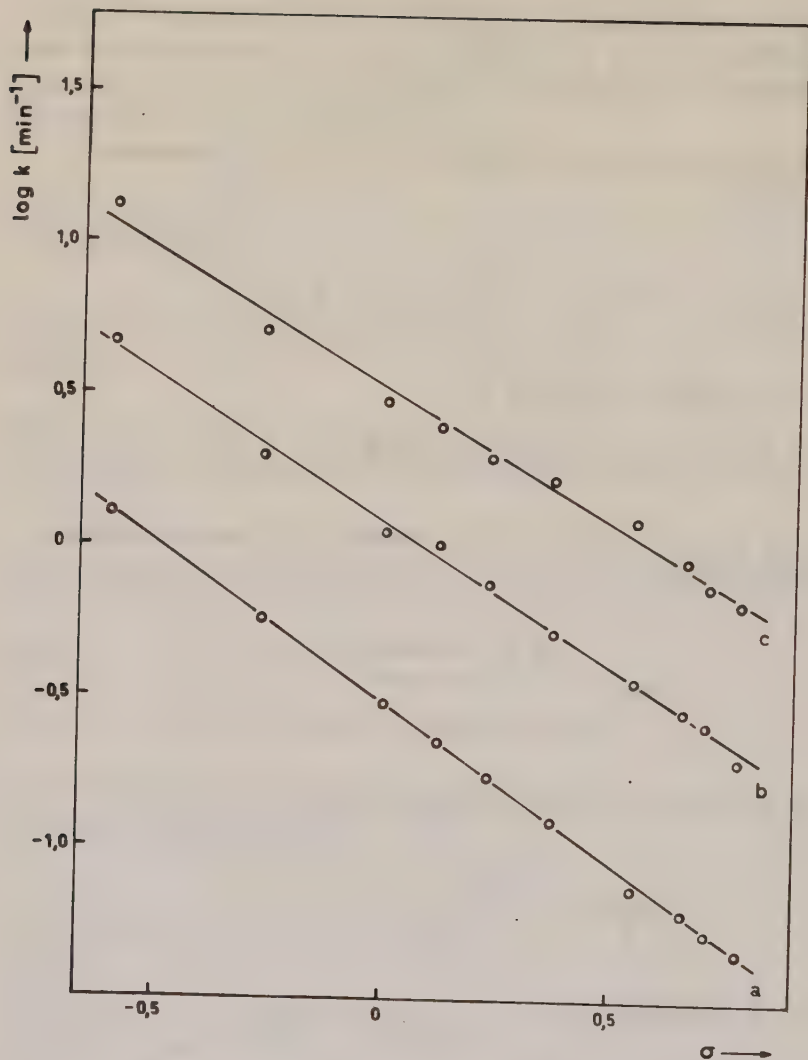


Abb. 11: HAMMETT-Korrelation zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstanten k ($\log k$) und den σ -Werten der Substituenten X

a: $0,8^{\circ}\text{C}$
 b: $13,0^{\circ}\text{C}$
 c: $22,7^{\circ}\text{C}$

Tab. 8: Geschwindigkeitskonstante des Ringschlusses 29 zu 28 in Methanol bei verschiedenen Temperaturen

Spiropyran	$\log k_{0,8^{\circ}\text{C}} [\text{min}^{-1}]$	$\log k_{13,0^{\circ}\text{C}} [\text{min}^{-1}]$	$\log k_{22,7^{\circ}\text{C}} [\text{min}^{-1}]$
<u>28(p-H)</u>	- 0,52	0,05	0,48
<u>28(p-CF₃)</u>	- 1,13	- 0,44	0,09
<u>28(p-CN)</u>	- 1,21	- 0,54	- 0,04
<u>28(p-Cl)</u>	- 0,76	- 0,12	0,30
<u>28(m-Cl)</u>	- 0,91	- 0,28	0,23
<u>28(p-N(CH₃)₂)</u>	0,11	0,67	1,12
<u>28(p-NO₂)</u>	- 1,34	- 0,70	- 0,18
<u>28(m-NO₂)</u>	- 1,27	- 0,58	- 0,12
<u>28(p-OCH₃)</u>	- 0,24	0,30	0,71
<u>28(m-OCH₃)</u>	- 0,64	0,01	0,40
<u>28(SO₃Na)</u>	- 0,83	- 0,19	0,27

ergibt sich (17):

$$(17) \quad \rho_T = \frac{1}{a}$$

Die aus (17) berechneten ρ -Werte betragen

$$\rho_{0,8^\circ} = -1,06 \ (\pm 0,04)$$

$$\rho_{13,0^\circ} = -1,00 \ (\pm 0,29)$$

$$\rho_{22,7^\circ} = -0,90 \ (\pm 0,10)$$

Nun lässt sich eine allgemeine Formulierung für die HAMMETT-Beziehung aus (12) und (13) aufstellen (18):

$$(18) \quad \log k_T + \frac{C}{T} = \rho_T \sigma + D$$

Durch Einsetzen der aus (11) und (17) berechneten Werte ergibt sich (19):

$$(19) \quad \log k_T \approx -\frac{3920}{T} - 0,97\sigma + 13,79 \ [\text{min}^{-1}]$$

Aus (19) lassen sich die $\log k$ -Werte für Abschätzungen genügend genau berechnen.

Die Tabelle 9 gibt Auskunft über E_a , $\log A$, $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ der untersuchten Reaktion.

Trägt man wiederum die einzelnen Grössen gegen die σ -Werte auf, so ergeben sich die in den Abbildungen 12 und 13 gezeichneten Geraden.

Tabelle 9: E_a , $\log A$, $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ des Ringschlusses von 29 zu 28 in Methanol

Spiropyran	E_a [kcal/Mol]	$\log A$ [sec ⁻¹]	$\Delta G^\ddagger$ [kcal/Mol]	$\Delta H^\ddagger$ [kcal/Mol]	$\Delta S^\ddagger$ [kcal/Mol grad]
<u>28</u> (p-H)	17,74 (+3%)	11,83 (+3,5%)	19,05 (+4%)	17,15 (+3%)	-6,38 (+4%)
<u>28</u> (p-CF ₃)	19,51	12,62	19,74	18,92	-2,76
<u>28</u> (p-CN)	19,42	12,47	19,86	18,83	-3,45
<u>28</u> (p-Cl)	18,33	12,05	19,34	17,74	-5,37
<u>28</u> (m-Cl)	18,67	12,18	19,50	18,08	-4,78
<u>28</u> (p-N(CH ₃) ₂)	16,23	11,24	18,33	15,64	-9,03
<u>28</u> (p-NO ₂)	19,84	12,68	19,99	19,25	-2,50
<u>28</u> (m-NO ₂)	19,91	12,80	19,90	19,32	-1,94
<u>28</u> (p-OCH ₃)	17,07	11,58	18,72	16,48	-7,52
<u>28</u> (m-OCH ₃)	18,04	11,94	19,20	17,45	-5,88
<u>28</u> (p-SO ₃ Na)	18,67	12,29	19,35	18,08	-4,27

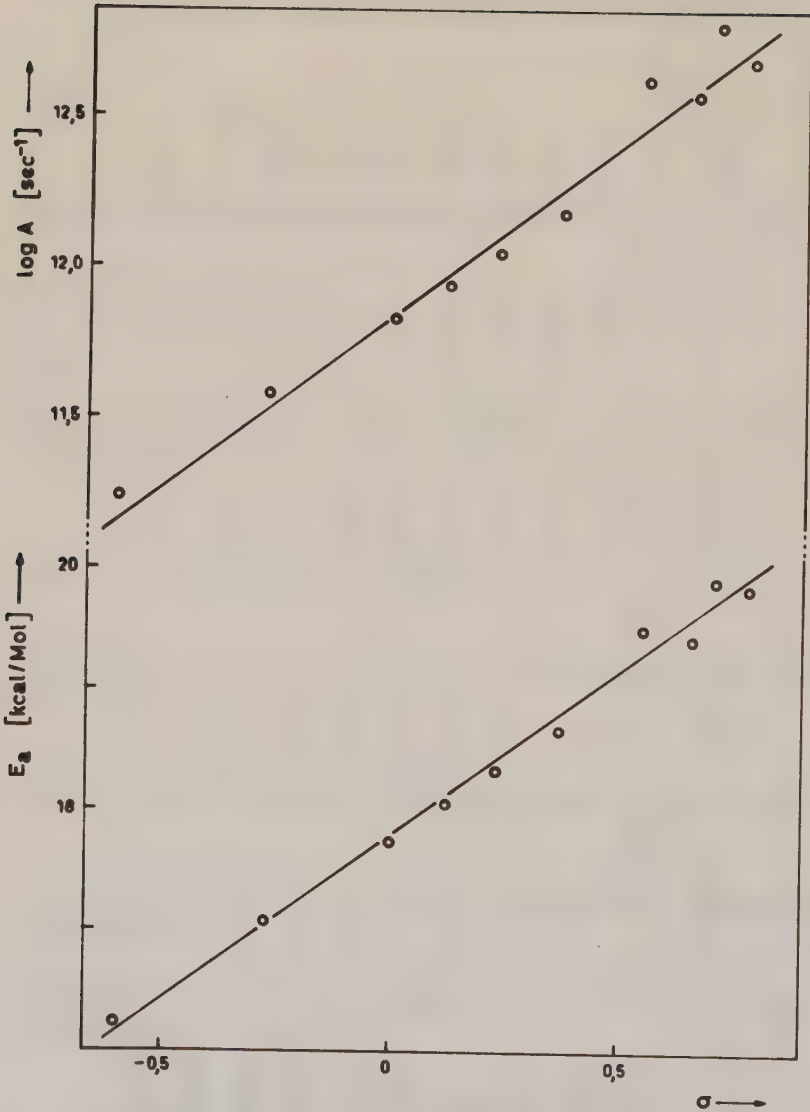


Abb. 12: HAMMETT-Korrelationen zwischen der Aktivierungsenergie E_a , bzw. dem Logarithmus der Aktionskonstanten A und den σ -Werten der Substituenten X

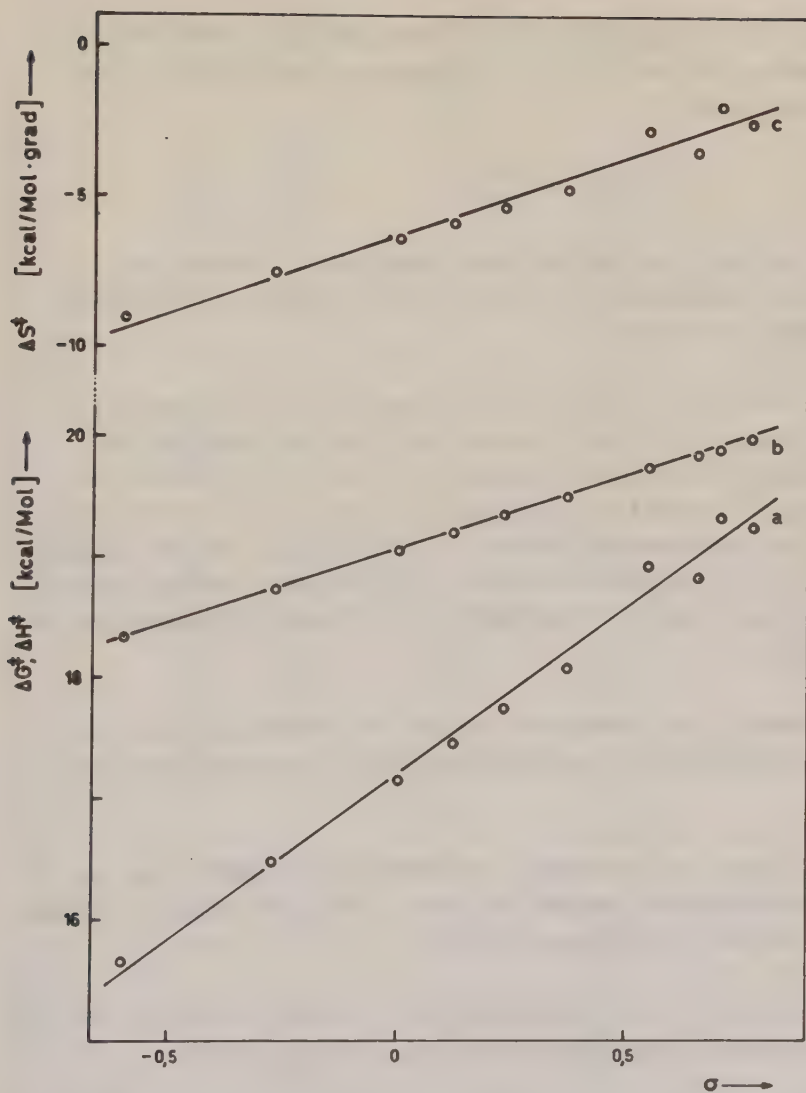


Abb. 13: HAMMETT-Korrelationen zwischen der Enthalpie $\Delta H^\ddagger$ (a), der freien Energie $\Delta G^\ddagger$ (b), bzw. der Entropie $\Delta S^\ddagger$ (c) und den σ -Werten der Substituenten X

Es gilt die allgemeine HAMMETT-Beziehung (13), wobei die verschiedenen Grössen durch den allgemeinen Buchstaben P symbolisiert sind.

$$(13) \quad P - P_0 = \rho_P \sigma$$

Wird (13) auf die fünf Grössen angewendet und analog zu (11) mit (14) substituiert, erhält man die in der Tabelle 10 zusammengestellten Werte.

Der σ -Wert für $X = SO_3Na$ ist nur einmal in der Literatur als + 0,38 referiert [111]. Deshalb ist hier mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten bei den verschiedenen Temperaturen ein für dieses System gültiger Wert von + 0,32 errechnet worden. Die gefundene Abweichung ist nicht verwunderlich, handelt es sich doch um einen geladenen Substituenten, dessen induktive Wirkung stark vom Lösungsmittel und dessen Eigenschaften abhängig ist.

Eine Säure- oder Basen-Katalyse bei der Ringschlussreaktion ist durch Messung in gepuffertem Methanol ausgeschlossen worden.

Im weiteren ist das Problem der Alterung der Merocyanine am Adsorbens untersucht worden. Frische, sowie acht Tage alte Proben sind eluiert und vermessen worden.

Die in beiden Fällen erhaltenen Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze mit den angegebenen Konstanten überein.

Das LAMBERT-BEERSche Gesetz ist bei der gemessenen Wellenlänge erfüllt, was durch Konzentrationsreihen nachgewiesen worden ist.

Tabelle 10: Parameter a , b , P_O und P_P , sowie Regressionsfaktor der allgemeinen HAMMETT-Beziehung für die Größen E_a , $\log A$, $\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$

	a	b	P_O	P_P	r
E_a	0,36 ($\pm 0,01$)	- 6,48 ($\pm 0,25$)	18,00 ($\pm 0,86$)	2,78 ($\pm 0,08$)	0,994
$\log A$	0,87 ($\pm 0,06$)	-10,28 ($\pm 0,69$)	11,82 ($\pm 1,14$)	1,15 ($\pm 0,07$)	0,981
$\Delta G^\ddagger$	0,83 ($\pm 0,01$)	-15,72 ($\pm 0,26$)	18,94 ($\pm 0,38$)	1,20 ($\pm 0,01$)	0,999
$\Delta H^\ddagger$	0,36 ($\pm 0,01$)	- 6,26 ($\pm 0,23$)	17,39 ($\pm 0,80$)	2,78 ($\pm 0,08$)	0,994
$\Delta S^\ddagger$	0,19 ($\pm 0,01$)	1,19 ($\pm 0,07$)	-6,26 ($\pm 0,49$)	-5,25 ($\pm 0,25$)	0,980

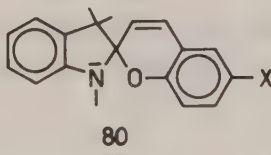
Es lässt sich kein Hinweis darauf finden, dass der "langsamen" Kinetik eine "rasche" vorgelagert wäre, wie es CHAUDE [17], FOX [112] und andere [16] gefunden haben.

1.8.3. Diskussion

Die guten HAMMETT-Korrelationen zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und den σ -Werten deuten auf eine rein induktive Beeinflussung der Reaktion durch die Substituenten hin.

Die ρ -Werte von ca. -1 sind in guter Uebereinstimmung mit solchen für Reaktionen von Phenolat-Ionen [108].

Vergleicht man die Werte von $\log k$ für 28 mit denjenigen der Verbindung 80 [113], [114], so fällt auf, dass der Ringschluss von 80 viel langsamer vonstatten geht (Faktor 100 bis 1000).



Ebenso findet CHAUDE [17] höhere Werte für E_a und $\log A$ (Tabelle 11).

Exakte Vergleiche lassen sich schon wegen der unterschiedlichen Lösungsmittel nicht ziehen. Doch zeigen Messungen von CHAUDE [17], dass bei 80 der Einfluss verschieden polarer Lösungsmittel gering ist. Die kleinen Verschiedenheiten der Werte von $\log A$ sind irrelevant. Die Natur des Substituenten übt auf $\log A$ und damit auf $\Delta S^\ddagger$ praktisch keinen Einfluss aus, wie aus der Literatur bei

verschieden substituierten Spiropyranen gezeigt werden kann [16], [17] und [114].

Tabelle 11: E_a - und $\log A$ -Werte des Ringschlusses zur Verbindung 80 nach CHAUDE [17].

X	E_a [kcal/Mol]	$\log A$ [sec ⁻¹]
H	23,5	13,9
Br	24,8	14,4
OCH ₃	21,5	13,6
NO ₂	27,5	14,9

Die gegenüber 80 niedrigeren E_a -Werte können bedingt sein durch

- geringere Stabilisierung der Merocyanine 29 im Vergleich zu 80 durch polare Lösungsmittel (Unterschied in der Molekülgrösse)
- Stabilisierung des Ubergangszustandes von 29 gegenüber 80 oder
- Addition der unter (a) und (b) genannten Effekte

Genauere Aussagen über die gefundenen Unterschiede liessen sich nur bei Kenntnis der exakten Werte aller thermodynamischen Grössen machen.

1.9. UNTERSUCHUNG DER THERMOCHROMIE DER VERBINDUNGEN
28(p-CF₃) UND 28(p-NO₂)

1.9.1. Methode

Die in gereinigtem 1,2-Dihydroxyäthan gelösten Verbindungen werden in einer thermostatisierbaren Küvette bei verschiedenen Temperaturen im Intervall von 15°C bis 135°C vermessen. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wartet man ca. 30 Minuten, damit sich das Gleichgewicht zwischen Spiropyran und Merocyanin voll ausbilden kann, und vermisst dann das VIS-Spektrum. Am Ende der Messreihe wird auf die Anfangstemperatur abgekühlt, damit die Reversibilität verifiziert werden kann.

Die Untersuchungen an anderen Spiropyranen der Versuchsreihe liefern zu kleine Extinktionsdifferenzen, um mit hinreichender Genauigkeit gemessen zu werden.

Aus der Beziehung (20) [114 a]

$$(20) \quad \Delta G^{\circ} = - RT \cdot \ln K$$

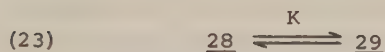
und aus der HELMHOLTZ-GIBBSschen Gleichung (21) [114 a]

$$(21) \quad \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

erhält man die Gleichung (22):

$$(22) \quad \ln K = - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}$$

K ist die Gleichgewichtskonstante des Systems (23):



Dabei gilt bei expliziter Schreibweise (24):

$$(24) \quad K = \frac{c_{\underline{29}}}{c_{\underline{28}}} = \frac{c_{\underline{29}}}{c_o - c_{\underline{29}}}$$

Setzt man in Gleichung (24) anstelle der Konzentrationen die Extinktionswerte, ergibt sich (25):

$$(25) \quad K = \frac{E}{E_o - E}$$

Substituiert man (22) mit (25), so erhält man (26):

$$(26) \quad \ln \frac{E_T}{E_o - E_T} = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R}$$

Durch Linearisierung von (26) mit den Variablen

$$y = \ln \frac{E_T}{E_o - E_T} \quad x = \frac{1}{T}$$

erhält man, wenn man y gegen x aufträgt, aus der Steigung $\Delta H^o/R$ und aus dem Ordinatenabschnitt $\Delta S^o/R$. Mit Hilfe von (21) errechnet sich ΔG^o .

Die Anwendung der "stopped flow"-Methode gibt die Möglichkeit, Extinktionskoeffizienten ϵ_0 der Merocyanine 29 zu bestimmen. Die Beeinflussung dieser Grösse durch den Wechsel des Lösungsmittels ist gering (Kapitel 1.10.). Somit kann der prozentuale Anteil an 29 im Gleichgewicht errechnet werden.

Die Fehler dieser Methode sind sicher kleiner als diejenigen der von FISCHER [41] durchgeführten Abschätzung.

1.9.2. Resultate

Wertet man die Spektren in Abbildung 14 und 15 nach der genannten Methode aus, so erhält man die in der Tabelle 12 angeführten Werte.

Tabelle 12: Standard-Enthalpien ΔH° , GIBBSsche Energien ΔG° Standard-Entropien ΔS° der Gleichgewichtsreaktion zwischen 28 und 29 in 1,2-Dihydroxyäthan

Spiropyran	ΔH° [kcal/Mol]	ΔG° [kcal/Mol] 25°C	ΔS° [cal/Mol grad ⁻¹]
<u>28(p-CF₃)</u>	0,64 ($\pm 0,08$)	1,50 ($\pm 0,15$)	-2,8 ($\pm 0,3$)
<u>28(p-NO₂)</u>	0,77 ($\pm 0,06$)	0,84 ($\pm 0,12$)	-0,3 ($\pm 0,2$)

Demnach liegt bei 25°C in 1,2-Dihydroxyäthan die Verbindung 28(p-NO₂) zu ca. 19%, das 28(p-CF₃) zu ca. 7% als Merocyanin vor.

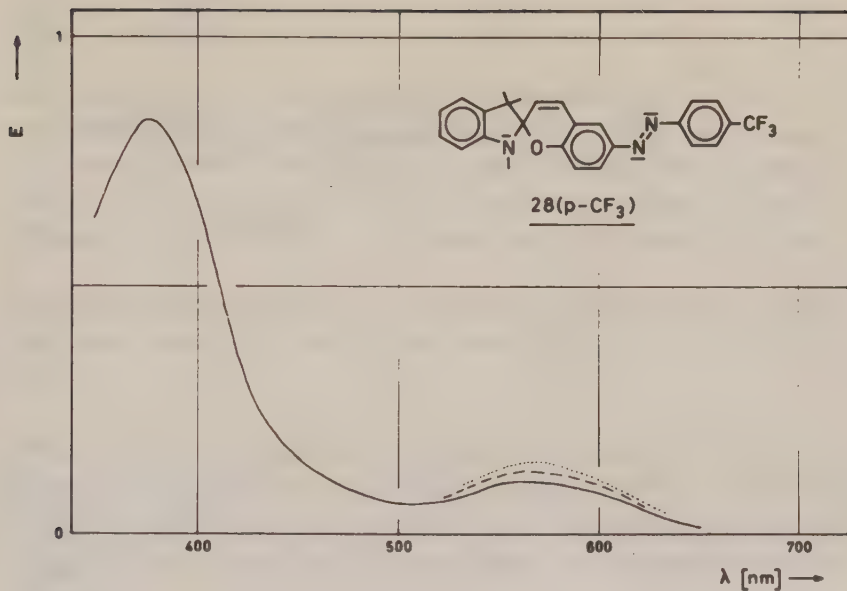


Abb. 14: UV-VIS-Spektrum der Verbindung 28(p-CF₃), $5,43 \cdot 10^{-5}$ molar, in HOCH₂CH₂OH

(—) 25°C
 (---) 80°C
 (.....) 135°C

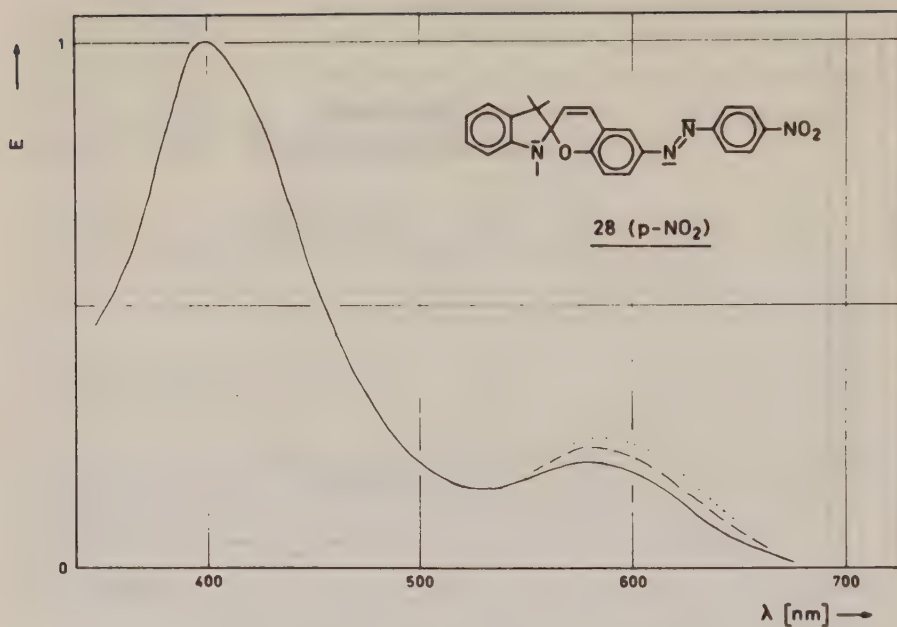


Abb. 15: UV-VIS-Spektrum der Verbindung 28 (p-NO₂), $5,12 \cdot 10^{-5}$ molar, in HOCH₂CH₂OH

(—) 15°C
 (---) 70°C
 (.....) 100°C

1.9.3. Diskussion

Vergleicht man den von CHAUDE [17] erhaltenen Wert von $\Delta H^\circ = 0,9$ kcal/Mol in 55%igem Aethanol für 80 ($X = \text{NO}_2$) mit 28(p-NO₂), so liegt der Wert für 28(p-NO₂) in der gleichen Grössenordnung. Berücksichtigt man noch die Abhängigkeit des Wertes ΔH° vom Lösungsmittel, so ergibt sich sogar eine gute Uebereinstimmung.

Für die Verbindung 28(p-CF₃) existiert in der Literatur leider kein geeignetes Analogon, so dass ein Vergleich nicht möglich ist.

Das untersuchte, jedoch nicht ausgewertete Verhalten der Verbindungen 28(p-OCH₃) und 28(p-SO₃Na) mit ausgeprägt schwachem thermochromem Effekt lässt sich mit 80 ($X = \text{OCH}_3$) vergleichen, dessen ΔH° auch nur 0,1 kcal/Mol beträgt [17].

Die Gleichgewichtsuntersuchungen in Methanol bei 25°C haben zu den in der Tabelle 13 angeführten, halbquantitativen Ergebnissen geführt.

Stellt man Lösungen von 28 in Methanol in der Konzentration von $c > 10^{-3}$ Mol/Liter her, so sind die Extinktionen der Merocyanine 29 bei 600 nm messbar. Daraus kann auf den prozentualen Oeffnungsgrad des Spiropyrans geschlossen werden, indem die Extinktion ($E_{\text{max } 1}$) des Spiropyrans bei 400 nm und diejenige ($E_{\text{max } 2}$) des Merocyanins bei 600 nm verglichen werden.

Dieser Vergleich ist statthaft, da die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_{28}^{400} und ϵ_{29}^{600} in der gleichen Grössenordnung liegen, wie mit der "stopped flow"-Methode gezeigt wird.

Dadurch vereinfacht sich die Beziehung (27)

$$(27) \quad \frac{E_{\max 1}}{E_{\max 2}} = \frac{c_1 \cdot \epsilon_{28}^{400}}{c_2 \cdot \epsilon_{29}^{600}}$$

zu (28):

$$(28) \quad \frac{E_{\max 1}}{E_{\max 2}} = \frac{c_1}{c_2}$$

Damit lässt sich aus den einzelnen Extinktionswerten das Verhältnis Spiropyran/Merocyanin errechnen.

Die Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes ist im Konzentrationsbereich von 10^{-5} bis 10^{-3} Mol/Liter nachgeprüft worden und konnte bestätigt werden.

Tabelle 13: Prozentuale Anteile an Merocyanin in Methanol bei 25°C

Spiropyran	$\lambda_{\max 1}$ [nm]	$\lambda_{\max 2}$ [nm]	$\frac{E_{\max 1}}{E_{\max 2}}$	% Merocyanin
<u>28 (p-H)</u>	361	563	100	1 - 2
<u>28 (p-N(CH₃)₂)</u>	408	586	160	0,7 - 1,5
<u>28 (p-NO₂)</u>	396	566	40	2,5 - 5

Die von EVANS, TOTH und LEERMAKERS [70] gemachten Erfahrungen, dass auch adsorbierte Spiropyrane thermochrom sind, haben sich voll bestätigt. Werden nämlich an basischem Aluminiumoxid adsorbierte Spiropyrane 28 erwärmt, so vertieft sich die Farbe innert kurzer Zeit. Längeres Aufbewahren der erwähnten Proben in verschlossenen Gefäßen und im Dunkeln ergibt wieder heller gefärbte Adsorbate.

1.10. UNTERSUCHUNGEN DER SOLVATOCHROMIE DER VERBINDUNGEN
29(p-H), 29(p-CF₃), 29(p-N(CH₃)₂), 29(p-NO₂) und
29(p-OCH₃)

Der Einfluss des Lösungsmittels auf das Absorptionsspektrum von polaren Molekülen ist ein bekanntes Phänomen [115]-[118]. Bei den dipolaren Merocyaninen 29 ist eine solche Solvatochromie zu erwarten [8],[17].

1.10.1. Methode

Das Spiropyran wird in Dichlormethan gelöst, an basischem Aluminiumoxid adsorbiert und das Lösungsmittel entfernt. Durch Elution bei tiefer Temperatur (-50°C bis -60°C) mit dem entsprechenden Lösungsmittel wird eine an Merocyanin reiche Lösung gewonnen, die bei ca. -30°C spektroskopisch vermessen wird. Aus dem Spektrum können die Absorptionsmaxima als Funktion des Lösungsmittels erhalten werden.

1.10.2. Resultate

In Tabelle 14 sind die Absorptionsmaxima diverser Merocyanine 29 in verschiedenen Lösungsmitteln bei -30°C angegeben.

Des grossen Aufwandes wegen sind nur drei Merocyanine in Methanol vermessen worden.

Die Verschiebung ΔE_T bei der Aenderung des Lösungsmittels bei verschiedenen Merocyaninen ist fast gleich. Es lassen sich weder die Absorptionsmaxima in den einzelnen Lösungsmitteln noch die Verschiebungen eines Merocyanins in verschiedenen Lösungsmitteln mit HAMMETTschen σ -Werten korrelieren.

1.10.3. Diskussion

Solvatochromie beschreibt das Phänomen der Aenderung der Lage und Intensität von Absorptionsbanden eines Moleküls beim Wechsel des Lösungsmittels. Man unterscheidet zwei Arten von Solvatochromie. Bei der Verschiebung der untersuchten Bande mit steigender Polarität des Lösungsmittels nach kleineren Wellenzahlen handelt es sich um positive Solvatochromie, der umgekehrte Effekt wird negative Solvatochromie genannt. Der Ursprung solcher Bandenwanderung liegt in der unterschiedlichen Beeinflussung des optischen Grund- und Anregungszustandes eines Moleküls durch das Lösungsmittel.

FOERSTER [115] beschreibt solvatochrome Moleküle als intramolekular-ionoide Verbindungen mit einer Donatorgruppe D, die über ein π -System mit dem Acceptor A verbunden sind. Nach älterer Auffassung [115] kann der wahre Zustand eines solchen Moleküls mit der Mesomerie-Theorie erklärt werden. Die Elektronenverteilung liegt zwischen derjenigen der apolaren Grenzform 81 und derjenigen der polaren Struktur 82.

Tabelle 14: Absorptions- und E_T -Werte der Merocyanine 29 in Methanol und N,N-Dimethylformamid bei -30°C

Spiropyran	$\lambda_{\max}$ in $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ [nm]	E_T [kcal/Mol]	$\lambda_{\max}$ in CH_3OH [nm]	E_T [kcal/Mol]	ΔE_T [kcal/Mol]
<u>28(p-H)</u>	613	46,6	563	50,7	4,1
<u>28(p-CF₃)</u>	607	47,1	-	-	-
<u>28(p-N(CH₃)₂)</u>	642	44,5	586	48,8	4,3
<u>28(p-NO₂)</u>	628	45,5	566	50,5	5,0
<u>28(p-OCH₃)</u>	622	46,0	-	-	-



Bei polaren Molekülen, wie sie die Merocyanine 29 darstellen, überwiegt im Grundzustand der Anteil von 82. Die optische Anregung bewirkt eine Ladungsüberführung zwischen A und D, was zu einer Dipolmomentänderung im angeregten Zustand führt. Somit ist der Anteil von 81 im Anregungszustand vorherrschend (Abnahme des Dipolmomentes).

Nach dem FOERSTERSchen Energieschema [115] hat die Anregungsenergie E_T ein Minimum, wenn die beiden Grenzformen 81 und 82 gleiches Gewicht haben. Hauptsächlich der Grundzustand wird durch die Wechselwirkungen Lösungsmittel/gelöstes Molekül beeinflusst. Die kurze Lebensdauer des angeregten Zustandes ist der Grund für die geringe Einwirkung der Dispersion und Polarisation.

Eine polare Verbindung wird mit steigender Polarität des Lösungsmittels immer weiter von der idealen Mesomerielage weg verschoben; das bedeutet eine Vergrößerung der Anregungsenergie E_T und somit eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande.

Neuere Untersuchungen von LIPTAY [119] zeigen, dass Dispersion und Polarisation die Wechselwirkungen auf die beiden Zustände des Moleküls verursachen und damit für die Solvatochromie verantwortlich sind.

Die Polarisierbarkeit des π -Elektronensystems ist der Grund für die Grösse des Solvatochromie-Umfanges. Die Beschreibung des Solvatochromie-Umfanges gelingt besser mit der Angabe der Änderung der molaren Uebergangsenergie E_T ("transition energy"),

als mit dem Hinweis auf die Grösse der Bandenverschiebung in Nanometern [119].

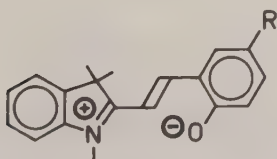
$$(29) \quad E_T \text{ [kcal/Mol]} = h \cdot c \cdot N_L \cdot \tilde{\nu} = 2,859 \cdot 10^{-3} \cdot \tilde{\nu} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

Aus Beziehung (29) wurden die in der Tabelle 14 angegebenen E_T -Werte errechnet.

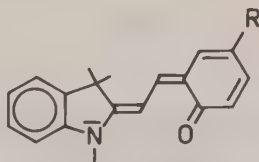
Betrachtet man die Polaritätsreihe von Lösungsmitteln nach DIMROTH [120],[121] und KOSOWER [122],[123], so wäre es vorteilhaft, weniger polare Lösungsmittel als N,N-Dimethylformamid zu verwenden. In solchen Lösungsmitteln sind die Merocyanine 29 jedoch so wenig löslich, dass eine Messung nicht durchgeführt werden kann. Somit schränkt die schlechte Löslichkeit in unpolaren Medien die Messung des Solvatochromie-Umfangs erheblich ein.

Die Merocyanine 29 zeigen eine negative Solvatochromie im Umfange von ca. 50 - 60 nm, bzw. einen ΔE_T -Wert von ca. 5 kcal/Mol beim Wechsel von Methanol zu N,N-Dimethylformamid.

Dies lässt auf ein grosses Dipolmoment im Grundzustand schliessen, das bei der optischen Anregung abnimmt. Dabei wird intramolekular Ladung überführt. Deshalb kann man die Solvatochromiebande auch als Charge-Transfer-Bande betrachten.



83



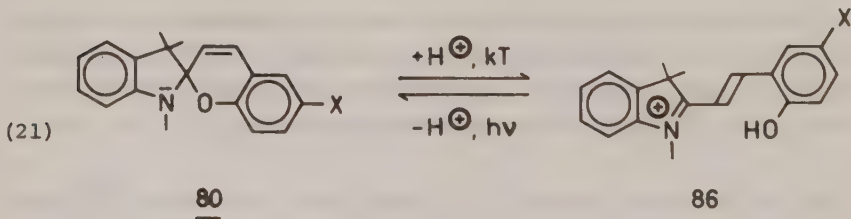
84

Die Entscheidung zwischen vorwiegend chinoider Struktur 84 und dipolarer Form 83 lässt sich anhand von Solvatochromie- [8], [17], Thermochromie- in verschiedenen polaren Lösungsmitteln [8], [124], sowie Adsorptionsversuchen an polaren Trägern [125], [126] eindeutig zu Gunsten der dipolaren Form 83 treffen. Die ausgeprägte, negative Solvatochromie der Merocyanine bestätigt deren dipolare Form 29.

1.11. UNTERSUCHUNGEN UEBER DIE pH-ABHÄNGIGKEIT DER UV-VIS-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN 28(p-H), 28(p-CF₃), 28(p-N(CH₃)₂) UND 28(p-OCH₃)

1.11.1. Methode

In Anlehnung an die Arbeiten von FOX [127] und SHIMIDZU [66], wurde versucht, durch Säurezugabe zu Lösungen von Spiropyranen diese in protonierte Merocyanine umzuwandeln. Schematisch soll dies an der Verbindung 80 demonstriert werden (21):



Unter dem Einfluss von sichtbarem Licht wird die Ringschlussreaktion induziert [66].

Die Spiropyrane 28 werden in Methanol gelöst und mit dem gleichen Volumen wässriger Puffer-Lösung verdünnt. Nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln (langsame Einstellung des Gleichgewichts [48]) werden die Lösungen spektroskopisch bei 25°C untersucht.

Mit der "stopped flow"-Methode besteht die Möglichkeit, aus dem protonierten Merocyanin durch Zugabe von Base das kurzlebige Merocyanin 29 herzustellen und zu vermessen. Zu diesem Zweck wird im Bereich zwischen 350 und 670 nm alle zehn Nanometer eine Messung durchgeführt. Auf dem nachgeschalteten Oszillographen werden fünf Millisekunden nach der Mischung die Extinktionen abgelesen und gegen die Wellenlänge aufgetragen. Die kurzfristige Messung nach der Mischung garantiert eine maximale Konzentration an 29.

1.11.2. Resultate

Die Abbildung 16 zeigt die Spektren des Spiropyrans 28(p-H) in Methanol/wässrigem Puffer von pH 7, in Methanol/wässrigem Puffer von pH 2 und in Methanol/1 N Salzsäure.

Die Verbindung 28(p-N(CH₃)₂) stellt bei der Säurezugabe einen Sonderfall dar, da dieses Molekül zusätzlich noch eine basische Stelle im Substituenten enthält. Im Spektrum der Abbildung 17 ist der Einfluss verschiedener Protonenaktivitäten zu ersehen.

Abbildung 18 zeigt das Spektrum des Merocyanins 29(p-H), registriert nach der beschriebenen "stopped flow"-Methode.

1.11.3. Diskussion

Die untersuchten Verbindungen sind in Wasser unlöslich. In Konzentrationen von $c \sim 10^{-4}$ Mol/Liter lassen sich Lösungen in Gemischen von Methanol/Wasser 1:1 herstellen. Daraus entsteht die Problematik von pH-Messungen in wässrig-organischen Lösungsmittelgemischen. Für Methanol/Wasser-Gemische haben PAABO und Mitarbeiter [128] für einige Puffergemische theoretische und

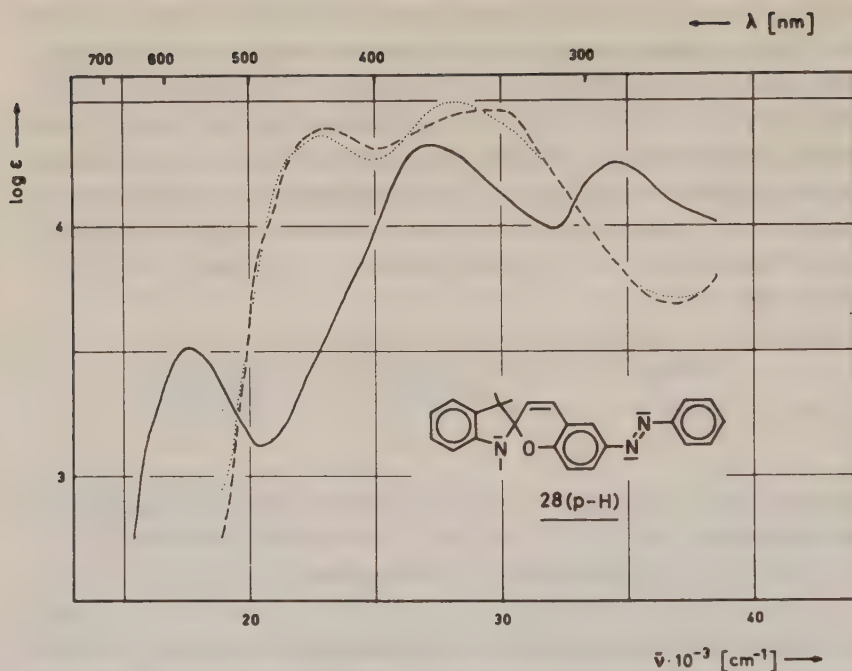


Abb. 16: UV-VIS-Spektrum der Verbindung 28(p-H), $6,46 \cdot 10^{-5}$ molar, in Methanol/wässriger Pufferlösung im Verhältnis 1:1

- (—) Methanol/wässrige Lösung von pH 7
- (---) Methanol/wässrige Lösung von pH 2
- (....) Methanol/1 N Salzsäure

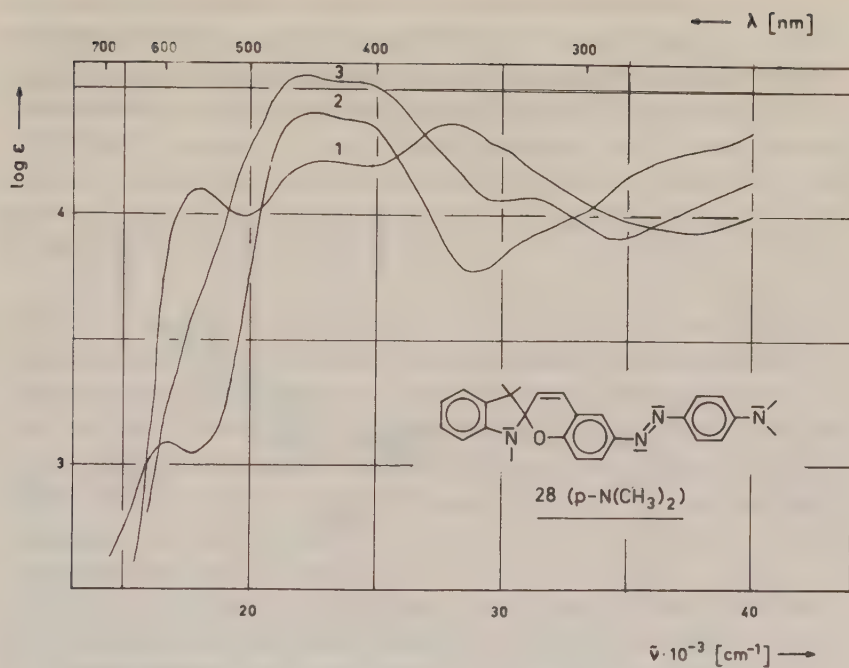


Abb. 17: UV-VIS-Spektrum der Verbindung 28 (p-N(CH₃)₂),
 $5,86 \cdot 10^{-5}$ molar in Methanol/wässriger Pufferlösung
im Verhältnis 1:1

- (1) Methanol/wässrige Lösung von pH 7
- (2) Methanol/wässrige Lösung von pH 3
- (3) Methanol/wässrige Lösung von pH 1

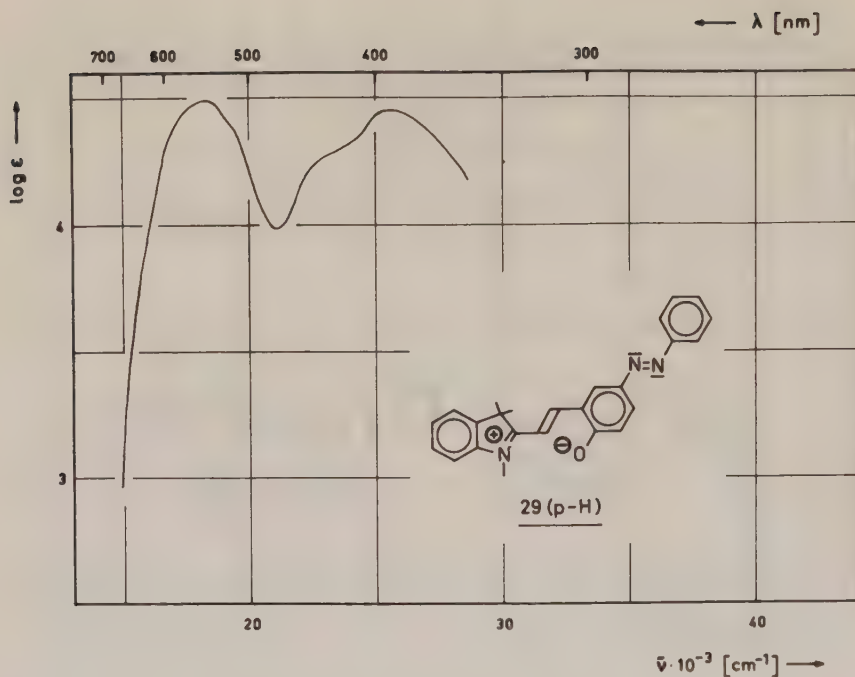


Abb. 18: UV-VIS-Spektrum der Verbindung 29(p-H), $3,12 \cdot 10^{-5}$ molar, in Methanol/Wasser 1:1
(Hergestellt nach der "stopped flow"-Methode)

praktische Resultate geliefert. Leider entsprechen die von PAABO vermessenen Lösungen nicht den hier untersuchten. ALFEN-AAR und DE LIGNY [129] geben zwar Korrekturfunktionen für solche Gemische an, doch sind die Puffersubstanzen von den in dieser Arbeit verwendeten verschieden. Deshalb ist auf eine Anwendung der dortigen Ergebnisse verzichtet worden. Es werden keine pH-Werte angegeben, sondern nur die Komponenten, aus denen die Mischungen zusammengesetzt sind.

Vergleicht man im Spektrum der Abbildung 16 die Absorptionen im Gemisch Methanol/wässrige Lösung von pH 7, so unterscheiden sie sich nur geringfügig von denen in reinem Methanol. Auffallend ist eine, wenn auch schwache Bande bei ca. 570 nm, die auf einen geringen Anteil an Merocyanin schliessen lässt. Dieser Effekt lässt sich auf Grund des unter 1.10.3. Gesagten leicht verstehen, da durch Zugabe von Wasser zu Methanol die Polarität des Gemisches erhöht wird.

Die ausserdem auftretenden Banden bei ca. 360 nm stammen vom π - π^* -Uebergang des Phenylazosubstituenten. Von den beiden Absorptionen des Indolinsystems [130] sieht man nur diejenige bei ca. 270 nm, die andere wird von den Puffer-Ionen verdeckt.

Im Gemisch Methanol/wässrige Lösung von pH 2 findet man eine neue Bande bei ca. 440 nm, die auch bei der von FISCHER [48] untersuchten Verbindung 86 ($R = NO_2$) auftritt. Bei 350 nm findet man eine Bande, verursacht von der Absorption des Azochromophors.

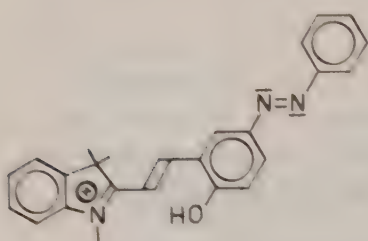
Die beiden isosbestischen Punkte bei 308 nm, bzw. 514 nm sind der Beweis für eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Spiropyran und dem protonierten Merocyanin. Nach FISCHER [48] verläuft die Reaktion bei Raumtemperatur nach dem Schema (22):



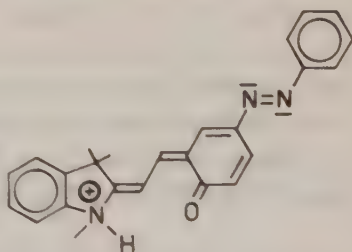
Es existiert somit ein vorgelagertes, geschwindigkeitsbestimmendes Gleichgewicht zwischen Spiropyran 80 und Merocyanin 83; erst letzteres reagiert mit dem Proton zu 86. Der Umsatz von 80 zu 86 durch Protonierung in überschüssiger Säure ist vollständig [42].

Dass sich das Spiropyran öffnet, beweist die Abnahme der Bande bei 270 nm. Nach [130] und [131] absorbiert der Indolinteil in 0,1 N Schwefelsäure bei 275 nm mit ungefähr den gleichen molaren Extinktionskoeffizienten, wie die unprotonierte Indolin-hälfte. Die Möglichkeit der Protonierung der Azobrücke wird durch einen pK-Wert von ca. -1,1 ausgeschlossen [132].

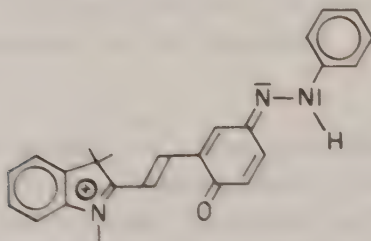
Für das protonierte Merocyanin 87 können drei Isomere (87a - c) formuliert werden:



87a



87b



87c

Die Form 87b wird einerseits durch Verlust der Resonanzenergie eines Benzolkerns destabilisiert, zum anderen zeigt die Methylierung der Merocyanine eine O- und keine N-Methylierung, was durch NMR-Studien nachgewiesen worden ist [133].

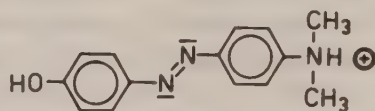
In 87c stellt sich das Problem der Azo/Hydrazon-Tautomerie von p-Hydroxyazobenzolen [134]-[137]. Nach neuesten Arbeiten [138] liegt das 4-Hydroxy-4'-nitroazobenzol vollständig in der Azobenzolform vor. Da die Spektren der andersartig substituierten Spiropyrane (ausser 28 (p-N(CH₃)₂)) dem Nitroderivat, was die Bandenverteilung und -lage betrifft, so ausgezeichnet gleichen, darf für alle protonierten Merocyanine die Azobenzolform 87a angenommen werden. Eine weitere Stütze für diese Annahme ist das Auftreten einer Bande bei ca. 350 nm, die dem π - π^* -Uebergang von Azobenzolen entspricht.

Vergleicht man das Spektrum des protonierten 83 (R = NO₂) nach FISCHER [48], so tritt ebenso eine Bande bei 420 nm auf. Die bathochrome Verschiebung um ca. 20 nm hat ihre Ursache in der verschiedenen Substitution. Das starke Anwachsen der Schulter bei ca. 325 nm lässt sich mit dem Auftreten der Bande des protonierten 83 (R = NO₂) bei 310 nm erklären. Somit findet man in erster Näherung eine Ueberlagerung eines Merocyanins der protonierten Form 86 (R = Substituent mit starkem -I-Effekt) mit einem substituierten Azobenzol. Aus dem Vergleich der UV-VIS-Spektren von 86 (R = NO₂) und des protonierten 29 (p-H) darf das letztere als substituiertes 86 (R = N=NØ) aufgefasst werden.

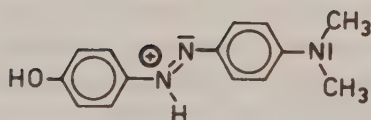
Ein analoges Phänomen tritt bei der Solvatochromie des Kaliumsalzes von 4-Hydroxy-4'-nitroazobenzol [139] und demjenigen von 4-Nitrophenol [140] auf. Bei beiden Substanzen ist der Solvatochromie-Umfang vergleichbar (ca. 150 nm beim Wechsel von N,N-Dimethylformamid zu 2,2,2-Trifluoräthanol); die Solvatochromiebande des Azobenzolderivats absorbiert im Gegensatz zu derjenigen des 4-Nitrophenols lediglich im VIS-Bereich.

Die Konjugation des π -Elektronensystems des Merocyanins 29 wird durch Aenderung des Substituenten X nicht wesentlich beeinflusst.

Zur Interpretation des Spektrums der Abbildung 17 der Verbindung 28 ($p\text{-N(CH}_3)_2$) muss zuerst das Verhalten des Azosubstituenten in Säure untersucht werden. Als Modellsubstanz dient das 4'-N,N-Dimethylamino-4-hydroxyazobenzol 88. Es existieren in Säure zwei prototrope Formen 88a und 88b [141] mit den Absorptionsmaxima bei 350 und 550 nm [142].



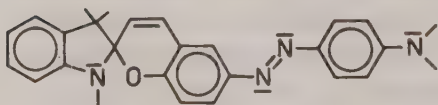
88a



88b

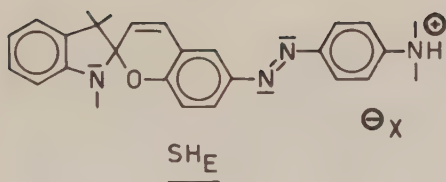
Für das Spiropyran 28 ($p\text{-N(CH}_3)_2$) in Säure (bis ca. pH = 1) ergeben sich acht mögliche Strukturen:

(Die Zahlen neben den Formeln geben die erwarteten Absorptionsmaxima in Nanometern an)

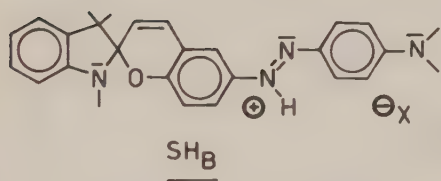


270, 410

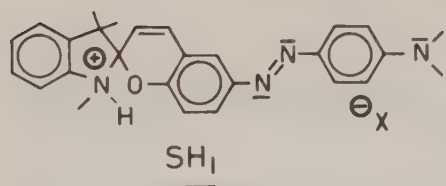
S [28 ($p\text{-N(CH}_3)_2$)]



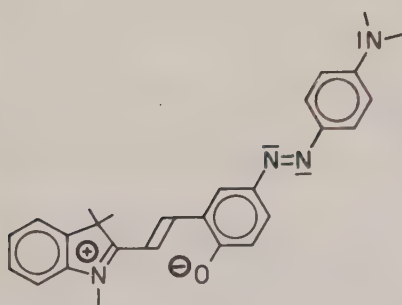
270, 350



270, 550

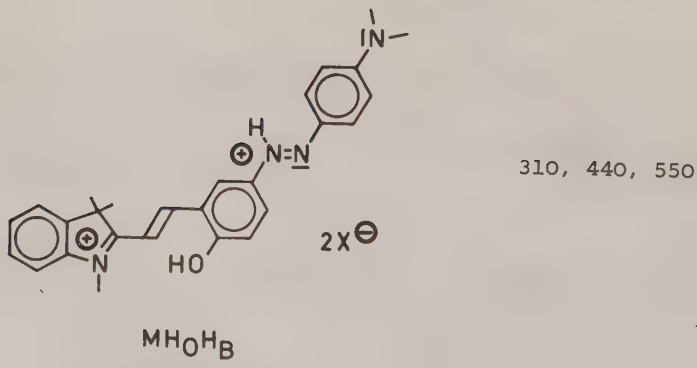
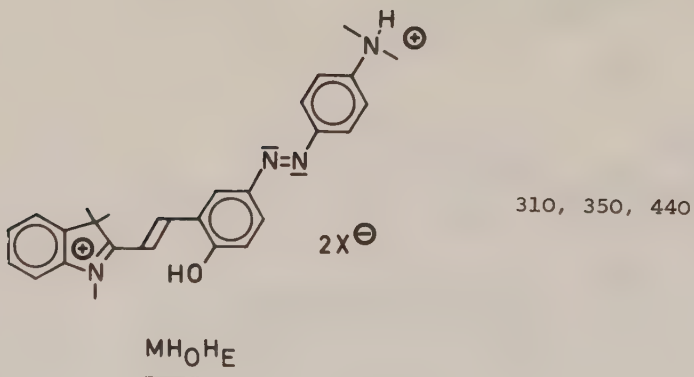
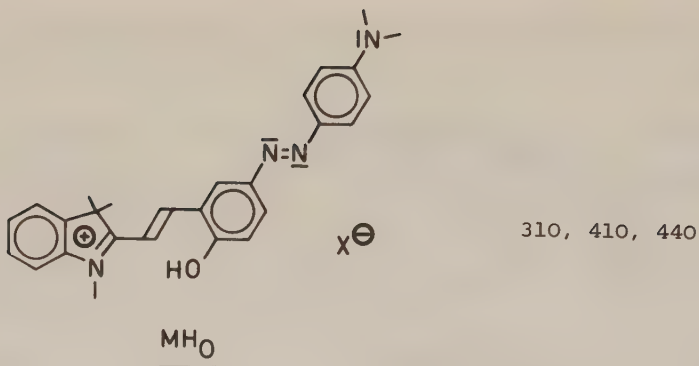


270, 410

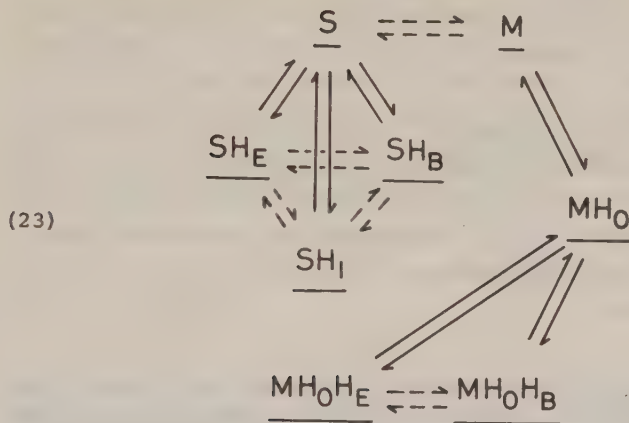


440, 570

M [29 (p-N(CH₃)₂)]



Ein vertretbares Reaktionsschema (23) gibt die möglichen Zusammenhänge wieder:



(Gestrichelte Pfeile bezeichnen Isomeriegleichgewichte, ausgezogene beziehen sich auf Säure/Basen-Reaktionen)

Die zu $\underline{MH_0}$ isomeren Formen $\underline{MH_B}$ und $\underline{MH_E}$ lassen sich auf Grund der verschiedenen Basizitäten des Phenolat-Sauerstoffs und des Stickstoffs in der Azobrücke ausschliessen [104].

Ob durch Protonierung von $\underline{SH}$ direkt $\underline{MHH}$ entstehen kann, oder die Reaktion über Ringöffnung via $\underline{MH}$ erfolgt, ist nicht abgeklärt worden, da keine zeitabhängigen Spektren aufgenommen worden sind.

Auf Grund des Spektrums der Abbildung 17 existieren im Gemisch Methanol/wässrige Pufferlösung von pH 7 die Formen $\underline{S}$ und $\underline{M}$ nebeneinander, wobei der Anteil an $\underline{S}$ überwiegt. Bei Abnahme des pH-Wertes der wässrigen Komponente bildet sich vorwiegend $\underline{MH_0}$, jedoch schon mit kleinen Anteilen an $\underline{MH_0H_E}$ und $\underline{MH_0H_B}$ (wässrige Komponente pH = 3). In stärker saurem Milieu (Methanol/wässrige Lösung von pH 1) liegen fast nur noch $\underline{MH_0H_E}$ und $\underline{MH_0H_B}$ vor.

Betrachtet man das Spektrum der Abbildung 18 von 29(p-H), hergestellt nach der "stopped flow"-Methode, so erscheint die Absorption des Merocyanins wie erwartet bei 550 nm, der Azochromophor bei 390 nm unter Berücksichtigung der bathochromen Verschiebung durch die Phenolat-Form.

Da sich nach [42] das Spiropyran in überschüssiger Säure vollständig in das protonierte Merocyanin umwandelt, liegt im Spektrum der Abbildung 18 das reine Merocyanin vor. Der molare Extinktionskoeffizient von $3 \cdot 10^4$ bestätigt die Abschätzung des Öffnungsgrades bei Raumtemperatur, wie sie in Kapitel 1.9.3. gemacht worden ist.

1.12. UNTERSUCHUNGEN UEBER DEN EINFLUSS ELEKTROMAGNETISCHER
 STRAHLUNG AUF DIE UV-VIS-SPEKTREN DER SPIROPYRANE 28
 UND MEROCYANINE 29

Bei der Bestrahlung von Spiropyranen 80 in Lösung tritt die schon erwähnte Ringöffnung zum Merocyanin 83 ein. Die dazu verwendete elektromagnetische Strahlung hat eine Wellenlänge im Bereich von 250 bis 400 nm. Bei Raumtemperatur bildet sich 83 direkt, bei tiefen Temperaturen vermutlich über Zwischenformen [114].

Die Photobleichung wird nicht nur durch Licht des sichtbaren Spektrums sondern auch durch solches aus dem UV-Bereich eingeleitet [143].

Auf gleiche Art sind die Lösungen von Salzen 86 photochrom (umgekehrte Photochromie) [48].

Der Einsatz von Sensibilisatoren [46],[64],[144] ist untersucht worden, ebenso die Photochromie adsorbierter Spiropyrane [70].

1.12.1. Methode

Die Spiropyrane 28, die daraus durch Adsorption an basischem Aluminiumoxid und durch anschliessende Elution bei tiefer Temperatur gewonnen Merocyanine 29, sowie die unter 1.11. genannten protonierten Merocyanine 87 sind mit und ohne Sensibilisatoren im UV- und VIS-Bereich bei verschiedenen Temperaturen und in diversen Lösungsmitteln bestrahlt worden.

1.12.2. Resultate

Das Spektrum der Abbildung 19 der Verbindung 28(p-NO₂) ist repräsentativ für alle bei der Einstrahlung von Licht auftretenden Effekte. Wenn in den UV-VIS-Spektren überhaupt eine Veränderung eingetreten ist, so ist nur eine Abnahme der Intensität der Banden um 400 nm festzustellen. Weder die Oeffnung eines Spiropyrans, noch die lichtinduzierte Ringschlussreaktion eines Merocyanins konnten beobachtet werden. Weder ist eine umgekehrte Photochromie bei protonierten Merocyaninen aufgetreten, noch hat die Verwendung von Sensibilisatoren Erfolg gezeigt. Einzig adsorbierte Spiropyrane werden durch Licht bathochrom beeinflusst, ähnlich demjenigen Effekt, wie er unter 1.9.3. beschrieben ist.

1.12.3. Diskussion

Betrachtet man das UV-Spektrum von 4-Methoxyazobenzol [145], so findet man neben dem π - π^* -Uebergang bei 350 nm noch eine Bande bei 230 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten, der zwei Drittel desjenigen von 350 nm misst [146],[147].

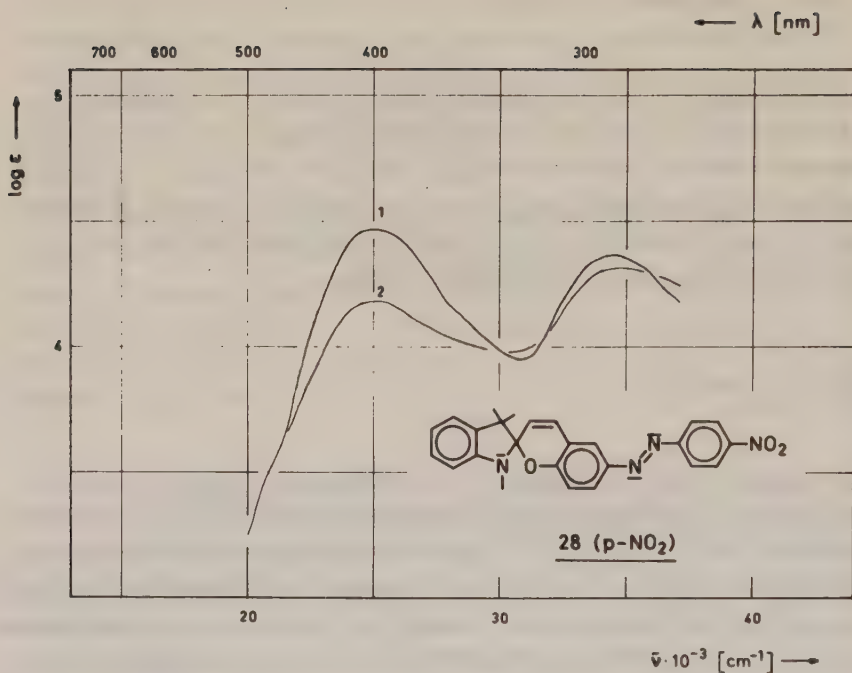


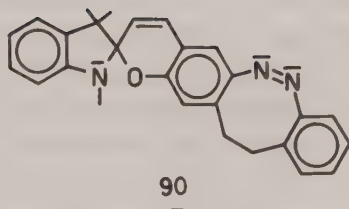
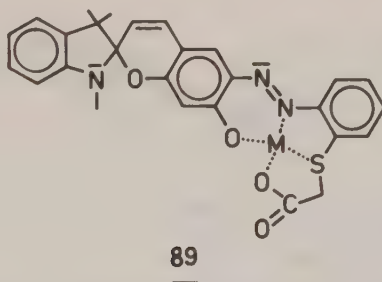
Abb. 19: UV-VIS-Spektrum der Verbindung **28 (p-NO₂)**, $8,45 \cdot 10^{-5}$ molar, in Aethanol/Methanol/2-Propanol 18:2:2

- (1) -50°C, unbestrahlt, bzw. +25°C, nach dem Aufheizen
 (2) -50°C, 7 Minuten bestrahlt (400 nm)

Wird nun im UV-Bereich eingestrahlt, so nimmt offensichtlich das Azobenzol-System die gesamte Energie auf, was zur teilweisen Bildung des cis-Isomeren führt. Bestrahlt man eine Lösung, die ein Spiropyran 28 enthält, mit sichtbarem Licht, so tritt der gleiche Effekt auf. Bei Lösungen von Merocyaninen 29 bewirkt nur Licht einer Wellenlänge unterhalb 500 nm eine trans-cis-Isomerisierung. Licht längerer Wellenlänge ist inaktiv, bzw. verursacht cis-trans-Isomerisierung des vorher schon mit Licht anderer Wellenlänge teilweise in die cis-Form überführten Azochromophors. Dabei spielt die Wahl der Temperatur, sowie des Lösungsmittels praktisch keine Rolle.

Die Rückreaktion zum trans-Azobenzolderivat erfolgt hier thermisch [148] und lichtinduziert [149].

Durch sterische Fixierung wäre die trans-cis-Isomerisierung zu verhindern (89 und 90):

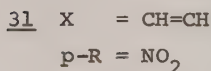
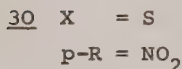
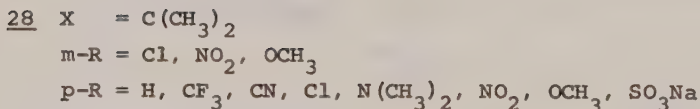
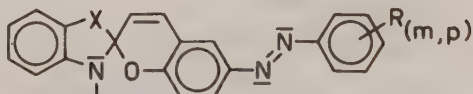


Der in Anlehnung an [150] und [151] hergestellte Azoaldehyd (vgl. 44) als Vorstufe zu 89 hat sich nur sehr schwierig in reiner Form synthetisieren lassen. Wird die Kondensation mit 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin (FISCHER-Base) in Gegenwart von Cu-(II)-Ionen durchgeführt, erhält man einen in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen Komplexfarbstoff, der deshalb nicht vermessen werden konnte.

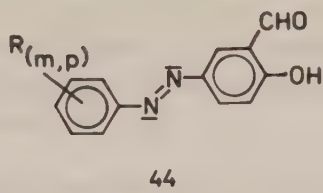
Die Synthese von 90 würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen und ist darum nicht in Angriff genommen worden.

1.13. ZUSAMMENFASSUNG

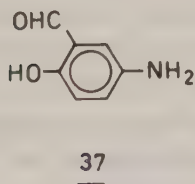
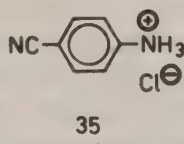
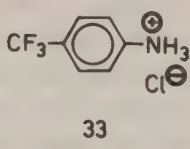
1. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese von Spiropyranen der Struktur 28, 30 und 31,



sowie der entsprechenden Azoaldehyde 44



Es sind auf neuen Wegen die Aminhydrochloride 33 und 35, sowie das Amin 37 hergestellt worden.



2. Die Strukturen der hergestellten Verbindungen werden mit spektroskopischen (IR-Spektroskopie, ^1H -NMR-Spektroskopie, UV-VIS-Spektroskopie) und chromatographischen Methoden (Gaschromatographie, Dünnschichtchromatographie) untersucht und belegt.
3. Aus kinetischen Messungen der Ringschlussreaktion von 29 zu 28 in Methanol werden die Geschwindigkeitskon-

stanten und Aktivierungsparameter erhalten und nach HAMMETT mit den σ -Werten der Substituenten X korreliert.

4. Für den Substituenten $X = \text{SO}_3\text{Na}$ wird ein σ -Wert von 0,32 errechnet, der jedoch nur für diese Reaktion Gültigkeit hat.
5. Die Thermochromie der Verbindungen 28(p-CF₃) und 28(p-NO₂) in 1,2-Dihydroxyäthan wird untersucht, die Grössen ΔH° , ΔG° und ΔS° werden berechnet.
6. Die Solvatochromie der Verbindungen 29(p-H), 29(p-CF₃), 29(p-NO₂), 29(p-N(CH₃)₂) und 29(p-OCH₃) wird vermessen. Die Bathochromie der langwelligsten Absorptionsbande beträgt beim Uebergang von Methanol zu N,N-Dimethylformamid 50 - 60 nm. Anhand der E_T -Werte wird den Merocyaninen eine ausgeprägte, negative Solvatochromie zugeschrieben.
7. Eine Oeffnung der Spiropyrane 28 in Gemischen von Methanol/saurer, wässriger Pufferlösung im Verhältnis 1:1 führt zur Bildung von protonierten Merocyaninen 87. Auf Grund des VIS-Spektrums und anderer Ueberlegungen wird die Azo/Hydrazon-Tautomerie der Merocyanine 87 zu Gunsten der Azoform entschieden.
8. Der Sonderfall der Verbindung 28(p-N(CH₃)₂) in Säure wird diskutiert und ein pH-abhängiges Isomerie- und Säure/Basen-Schema mit den entsprechenden Strukturen postuliert.
9. Mit der "stopped flow"-Methode wird ein Spektrum des kurzlebigen Merocyanins 29(p-H) erhalten.

10. Der Einfluss elektromagnetischer Strahlung auf die Lösungen von 28, 29, 30, 31 und 87 in diversen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Temperaturen wird vermessen. Es wird keine ausgeprägte Photochromie, sondern lediglich eine cis-trans-Isomerisierung der Azogruppierung festgestellt.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1. ANMERKUNGEN

Alle Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden auf dem KOFLER-Mikroheiztisch der Firma C. REICHERT, Wien, bestimmt und sind korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma SANDOZ AG., Basel, ausgeführt.

Für die Dünnschichtchromatographie wurden Polygram-Fertigplatten der Firma MACHEREY-NAGEL Co. Düren, mit UV-Indikator verwendet. Referenzsubstanz wurde immer mitchromatographiert.

Absolutes Methanol und Aethanol wurden nach [152] hergestellt. Für spektroskopische Untersuchungen wurden Lösungsmittel mit der Bezeichnung "Uvasol" der Firma MERCK AG., Darmstadt, und "für UV-Spektroskopie" der Firma FLUKA AG., Buchs, eingesetzt.

Zur Molekulargewichtsbestimmung wurde ein Dampfdruckosmometer der Firma KNAUER, Berlin, verwendet.

Die Gaschromatogramme von $28(p\text{-NO}_2)$, $28(m\text{-NO}_2)$, sowie das Massenspektrum der Verbindung $28(p\text{-NO}_2)$ wurden in den analytischen Laboratorien der Firma SANDOZ AG. ausgeführt.

Die UV-VIS-Spektren wurden auf den Spektralphotometern UNICAM SP. 800 der Firma UNICAM, England, sowie BECKMAN DK-2, die IR-Spektren auf dem Spektralphotometer PERKIN-ELMER 337 und die ^1H -NMR-Spektren auf dem Gerät VARIAN A 60 aufgenommen.

Die Messungen nach der "stopped flow"-Methode sind in einer Mischkammer AMINCO MORROW STOPPED-FLOW APPARATUS der Firma AMERICAN INSTRUMENT CO., USA, durchgeführt worden.

2.2. 1-AMINO-4-TRIFLUORMETHYLBENZOL-HYDROCHLORID 33

35 g (0,183 Mol) 1-Nitro-4-trifluormethylbenzol werden in 1000 ml 96 %igem Aethanol unter Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden ca. 25 g Raney-Nickel zugesetzt. Man hydriert bei 25°C und fügt wegen der langsamen Aufnahme von Wasserstoff nach drei Stunden nochmals 15 g Raney-Nickel zu. Nach insgesamt 12 Stunden sind 11,6 Liter Wasserstoff aufgenommen worden. Nach der Filtration vom Katalysator wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 50°C im Wasserstrahlvakuum entfernt und der ölige Rückstand in 500 ml trockenem Benzol aufgenommen. Getrockneter, gasförmiger Chlorwasserstoff wird unter Wasserkühlung so lange eingeleitet, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Dieser wird abfiltriert, mit Benzol gewaschen und im Vakuum bei 80°C getrocknet.

Ausbeute: 32 g (88,5 %)

Zersp.: 228°C (aus Aethanol); 229°C [153]

2.3. 1-AMINO-4-CYANOBENZOL-HYDROCHLORID 35

29,6 g (0,2 Mol) 1-Nitro-4-cyanobenzol werden bei 80°C in 150 ml Eisessig gelöst. Diese Lösung tropft man innert 45 Minuten zu 50 g Eisenspänen, die in 50 ml Eisessig bei 65°C zwei Minuten angeätzt worden sind. Durch Steuerung der Tropfgeschwindigkeit hält man die Reaktionstemperatur bei 90°C. Gegen Ende der Zugabe wird die olivgrüne Suspension braun und dickflüssig. Unter

Erwärmen wird noch 90 Minuten bei 85°C gerührt. Die Suspension wird heiss filtriert, der Eisenschlamm mit wenig heissem Eisessig gewaschen und die vereinigten Filtrate werden bei 80°C im Vakuum am Rotationsverdampfer eingedampft. Das zurückbleibende, schwarze Oel wird mit 300 ml Aether versetzt und durch Zugabe von genügend 30%iger Natriumhydroxidlösung wird die wässrige Phase alkalisch gemacht. Nach Abtrennung, Waschen mit Wasser und Trocknung der Aetherphase wird getrockneter, gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Dieser wird abfiltriert, mit Aether gewaschen und im Vakuum bei 60°C getrocknet.

Ausbeute: 18,2 g (57 %)

Zersp.: 178 - 179°C; 179°C [154]

2.4. 5-AMINOSALICYLALDEHYD 37

In Anlehnung an [157] werden 34,6 g (0,2 Mol) 4-Aminobenzolsulfosäure indirekt diazotiert und mit 24,4 g (0,2 Mol) Salicylaldehyd gekuppelt. Das Verfahren entspricht dem unter 2.6. beschriebenen, jedoch wird die zugesetzte Wassermenge halbiert. Das Rohprodukt bleibt teilweise in Lösung. Nach Zugabe von 10 g Natriumcarbonat und Aufheizen auf 70°C entsteht eine klare Lösung. Innert einer Stunde wird durch Zutropfen einer Natriumpolysulfidlösung, hergestellt aus 20 g Schwefelpulver, 60 g Natriumsulfid-nonahydrat und 200 ml Wasser, die Azoverbindung reduziert. Während der Reaktion wird mit ca. 20 ml Eisessig der pH-Wert der Lösung bei 8 gehalten und am Ende auf 6 abgesenkt. Dabei fällt das Rohprodukt in einer roten, amorphen Form aus. Der abfiltrierte und mit Wasser gewaschene Niederschlag wird in 300 ml 30%iger Natriumhydroxidlösung aufgeschlämmt, wobei die Verbindung 37 in Lösung geht. Vom zurückbleibenden Schwefel wird filtriert, das Filtrat angesäuert und das vorgereinigte Produkt

filtriert. Nach einem nochmaligen analogen Vorgehen wird das Amin bei 40°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 15,5 g (65 %, bezogen auf Salicylaldehyd)

Smp.: 136 - 138°C; 137°C [155]

2.5. 5-(4-X-PHENYLAZO)-SALICYLALDEHYDE bzw.

5-(3-X-PHENYLAZO)-SALICYLALDEHYDE 44:

4-X: H, CF₃, CN, Cl, OCH₃

3-X: Cl, OCH₃

Aus 0,1 Mol substituiertem Amin, 23 ml 30%iger Salzsäure und 7 g (0,1 Mol) Natriumnitrit wird nach bekannter Methode [156] eine Benzoldiazoniumchloridlösung hergestellt. In einem 1,5 Liter-Sulfierkolben wird unter Stickstoff eine Lösung aus 4 g (0,1 Mol) Natriumhydroxid, 26,5 g (0,28 Mol) Natriumcarbonat und 900 ml Wasser vorbereitet. Darin werden 12,2 g (0,1 Mol) Salicylaldehyd gelöst. Die Diazoniumsalzlösung wird innert 30 Minuten zugetropft, wobei sich allmählich eine Suspension bildet. Man lässt noch drei Stunden bei Raumtemperatur rühren und filtriert dann. Nach dem Waschen des Rückstandes mit 250 ml Wasser wird dieser in 500 ml Wasser suspendiert und so lange unter intensivem Rühren mit Eisessig versetzt, bis der pH-Wert der Suspension auf ca. 5 gesunken ist. Es wird noch eine weitere Stunde gerührt und anschliessend filtriert. Nach dem Waschen des Rückstandes mit 500 ml Wasser wird das Rohprodukt bei 80°C im Vakuum getrocknet. Nach der Umkristallisation erhält man je nach eingesetztem Amin orange bis braune Kristallpulver.

In der Tabelle 15 sind die Angaben über die Azoaldehyde 44 zusammengefasst. Die Tabelle 16 enthält die elementaranalytischen Werte.

Tabelle 15: 5-(4-X-Phenylazo)-salicylaldehyde und 5-(3-X-Phenylazo)-salicylaldehyde 44:

Aldehyd	g Amin (0,1 Mol)	Ausbeute %	Smp. °C	Umkristalli- sation aus	Summenformel	MG
<u>44</u> (p-H)	9,2	75	128-129	Aethanol	$C_{13}H_{10}N_2O_2$	226,2
<u>44</u> (p-CF ₃)	16,1	88,5	156-158	Dioxan/ Wasser	$C_{14}H_9F_3N_2O_2$	294,2
<u>44</u> (p-CN)	11,8	83,5	132-133	Aceton/ Wasser	$C_{14}H_9N_3O_2$	251,2
<u>44</u> (p-Cl)	12,8	79	203-204	1,1,2-Tri- chloräthan	$C_{13}H_9ClN_2O_2$	260,7
<u>44</u> (m-Cl)	12,8	61	132-133	1,1,2-Tri- chloräthan	$C_{13}H_9ClN_2O_2$	260,7
<u>44</u> (p-OCH ₃)	12,3	70	122-123	Aethanol	$C_{14}H_{12}N_2O_3$	256,3
<u>44</u> (m-OCH ₃)	12,3	66	104-105	Aethanol	$C_{14}H_{12}N_2O_3$	256,3

Tabelle 16: Elementaranalytische Werte der Verbindungen 44

Aldehyd	Analyse						
	ber. C	H	N %	gef. C	H	N %	
<u>44 (p-H)</u>	69,0	4,5	12,4	69,0	4,5	12,7	
<u>44 (p-CF₃)</u>	57,1	3,1	9,5	57,3	3,2	9,6	
<u>44 (p-CN)</u>	66,9	3,6	16,7	66,6	3,8	16,4	
<u>44 (p-Cl)</u>	59,9	3,5	10,7	59,5	3,6	10,6	
<u>44 (m-Cl)</u>	59,9	3,5	10,7	59,8	3,7	10,6	
<u>44 (p-OCH₃)</u>	65,6	4,7	10,9	65,7	4,9	10,6	
<u>44 (m-OCH₃)</u>	65,6	4,7	10,9	65,3	4,9	10,7	

2.6. 5-(4-NITROPHENYLAZO)-SALICYLALDEHYD 44 (p-NO₂) bzw.
5-(3-NITROPHENYLAZO)-SALICYLALDEHYD 44 (m-NO₂)

13,8 g (0,1 Mol) 1-Amino-4-nitrobenzol, bzw. 1-Amino-3-nitrobenzol werden mit Hilfe eines Emulgators in 100 ml Wasser suspendiert. Nach Zugabe von 7 g (0,1 Mol) Natriumnitrit wird diese Suspension innert 15 Minuten unter starkem Rühren zu einer Mischung aus 100 g Eis und 23 ml 30%iger Salzsäure getropft. Man lässt noch 30 Minuten rühren, damit sich ein in geringer Menge entstehendes, harziges Nebenprodukt am Rührer abscheiden kann. Das weitere Vorgehen entspricht dem unter 2.4. genannten Verfahren. Die Umkristallisation erfolgt aus 1,1,2-Trichloräthan.

44(p-NO₂): Ausbeute: 18 g (66 %)
 Smp.: 191 - 192°C; 192 - 193°C [86]
 $C_{13}H_9N_3O_4$ (271,2)
 ber. C 57,6 H 3,3 N 15,5 %
 gef. 57,6 3,4 15,7

44(m-NO₂): Ausbeute: 16 g (60 %)
 Smp.: 170 - 171°C
 $C_{13}H_9N_3O_4$ (271,2)
 ber. C 57,6 H 3,3 N 15,5 %
 gef. 57,4 3,3 15,7

2.7. 4-(3-FORMYL-4-HYDROXYPHENYLAZO)-BENZOLSULFOSAURES
 NATRIUMSALZ 44(p-SO₃Na)

Aus 17,3 g (0,1 Mol) 4-Aminobenzolsulfosäure wird durch indirekte Diazotierung eine Diazoniumsalzlösung hergestellt. Die Kupplung auf Salicylaldehyd erfolgt auf bekannte Weise. Nach beendiger Kupplung wird die dunkelgelbe Lösung bis zum Neutralpunkt mit 30%iger Salzsäure versetzt, wobei das Rohprodukt teilweise ausfällt. Innert fünf Stunden werden 260 g (20 Vol%) Natriumchlorid zugesetzt. Das ausgefällte Produkt wird filtriert, mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und bei 70°C im Vakuum getrocknet. Die Rohausbeute beträgt 45 g. 10 g werden in 500 ml Wasser gelöst und in einem Dialysierschlauch so lange belassen, bis der Nachweis auf Chlorid negativ ausfällt. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhält man 6,6 g eines gelben Kristallpulvers.

44 (p-SO₃Na): Ausbeute: 29,7 g (90,5 %)

Smp.: >350°C

C₁₃H₉N₂O₅Na (328,3)

ber. C 47,6 H 2,8 N 8,5 S 9,8 Na 7,0 %

gef. 47,4 3,0 8,4 9,9 7,5

2.8. 5-(4-N,N-DIMETHYLAMINOPHENYLAZO)-SALICYLALDEHYD
44 (p-N(CH₃)₂)

11,9 g (0,1 Mol) 5-Aminosalicylaldehyd werden in 100 ml 2 N Natriumhydroxidlösung gelöst. Nach Zugabe von 7 g (0,1 Mol) Natriumnitrit vereinigt man diese Lösung mit einer Mischung von 35 ml 30%iger Salzsäure und 100 g Eis. Dabei fällt das entstandene Diazoniumsalz teilweise aus. Nach Zusatz von 12,1 g (0,1 Mol) N,N-Dimethylanilin wird die Suspension mit festem Natriumacetat versetzt, bis der pH-Wert ca. 3 erreicht hat. Nach 70-stündigem Rühren wird filtriert, mit Wasser gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in einer Soxhlet-Apparatur mit Benzol extrahiert, die Lösung eingedampft und der Rückstand aus Dioxan/Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 13,7 g (53 %)

Smp.: 179 - 180°C

C₁₅H₁₅N₃O₂ (269,3)

ber. C 66,9 H 5,6 N 15,6 %

gef. 66,5 5,5 15,5

2.9. 6-(4-X-PHENYLAZO) - bzw. 6-(3-X-PHENYLAZO) -1',3',3'-trimethyl-spiro [(2H)-1-BENZOPYRAN-2,2'-INDOLINE] 28

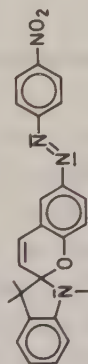
In einem 100 ml V4A-Autoklaven werden 5 mMol substituierter Aldehyd 44, 0,85 g (5 mMol) 1,3,3-Trimethyl-2-methylenindolin und 25 ml trockenes Methanol gemischt. Man heizt auf 140°C auf und hält diese Temperatur noch während drei Stunden. Nach dem vollständigen Auskühlen des Autoklaven liegt das Produkt in kristalliner Form vor und kann vom Lösungsmittel abfiltriert werden. Nach dem Waschen mit wenig Methanol wird die Substanz bei 50°C im Vakuum getrocknet.

Die Tabelle 17 enthält die elementaranalytischen Werte, die Tabelle 18 allgemeine Angaben über die Spiropyrane 28.

Tabelle 17: Elementaranalytische Werte der Spiropyrane 28

Spiropyran	Analyse						
	ber. C	H	N %	gef. C	H	N %	
<u>28 (p-H)</u>	78,7	6,1	11,0	78,6	6,1	10,8	
<u>28 (p-CF₃)</u>	69,5	4,9	9,3	69,7	5,3	9,3	
<u>28 (p-CN)</u>	76,8	5,5	13,8	77,0	5,4	13,4	
<u>28 (p-Cl)</u>	72,2	5,3	10,1	72,6	5,4	9,9	
<u>28 (m-Cl)</u>	72,2	5,3	10,1	72,4	5,4	9,8	
<u>28 (p-N(CH₃)₂)</u>	76,4	6,6	13,2	76,2	6,9	12,9	
<u>28 (p-NO₂)</u>	70,4	5,2	13,1	70,4	5,5	13,1	
<u>28 (m-NO₂)</u>	70,4	5,2	13,1	70,2	5,4	13,3	
<u>28 (p-OCH₃)</u>	75,9	6,1	10,2	75,7	6,3	9,8	
<u>28 (m-OCH₃)</u>	75,9	6,1	10,2	75,8	6,2	10,0	
<u>28 (p-SO₃Na)</u>	62,1	4,6	8,7	62,3	4,4	8,9	

Tabelle 18: 6-(4-X-Phenylazo)- bzw. 6-(3-X-Phenylazo)-1', 3', 3'-trimethyl-spiro [(2H)-1-benzopyran-2,2'-indoline] 28



Spiropyran	g Aldehyd (5 mMol)	g Produkt	Ausbeute %	Smp. °C	Summenformel	MG
<u>28 (p-H)</u>	1,13	1,13	59,9	70-72	$C_{25}H_{23}N_3O$	381,5
<u>28 (p-CF₃)</u>	1,47	1,85	82,3	164-166	$C_{26}H_{22}F_3N_3O$	449,5
<u>28 (p-CN)</u>	1,25	1,51	74,5	158-159	$C_{26}H_{22}N_4O$	406,5
<u>28 (p-Cl)</u>	1,30	1,95	94	129-130	$C_{25}H_{22}ClN_3O$	415,9
<u>28 (m-Cl)</u>	1,30	1,55	75	87-88	$C_{25}H_{22}ClN_3O$	415,9
<u>28 (p-N(CH₃)₂)</u>	1,35	1,72	81	109-110	$C_{27}H_{28}N_4O$	424,5
<u>28 (p-NO₂)</u>	1,35	2,0	94	199-301	$C_{25}H_{22}N_4O_3$	426,5
<u>28 (m-NO₂)</u>	1,35	1,90	89	107-108	$C_{25}H_{22}N_4O_3$	426,5
<u>28 (p-OCH₃)</u>	1,28	1,60	78	86-88	$C_{26}H_{25}N_3O_2$	411,5
<u>28 (m-OCH₃)</u>	1,28	1,52	74	101-103	$C_{26}H_{25}N_3O_2$	411,5
<u>28 (p-SO₃Na)</u>	1,64	1,32	54,5	>350	$C_{25}H_{22}N_3O_4SNa$	483,5

2.10. 6-(4-NITROPHENYLAZO)-3'-METHYL-SPIRO [(2H)-1-BENZOPYRAN-2,2'-BENZTHIAZOLIN] 30

1,67 g (5 mMol) 2,3-Dimethylbenzthiazolium-4'-toluolsulfonat [157] und 1,35 g (5 mMol) 5-(4-Nitrophenylazo)-salicylaldehyd 44(p-NO₂) werden in 80 ml absolutem Aethanol siedend gelöst. Innert 20 Minuten wird eine Mischung aus 0,5 ml (6 mMol) Piperidin in 10 ml absolutem Aethanol zugetropft. Nach einer Stunde Rühren bei 80°C lässt man abkühlen, wobei sich Kristalle abscheiden. Nach dem Filtrieren und Waschen mit Aethanol wird bei 40°C im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,82 g (87,5 %)

Smp.: 238 - 239°C

C₂₂H₁₆N₄O₃S (416,5)

ber. C 63,5 H 3,9 N 13,5 S 7,7 %

gef. 63,2 4,2 13,5 7,6 %

2.11. 6-(4-NITROPHENYLAZO)-1'-METHYL-SPIRO [(2H)-1-BENZOPYRAN-2,2'-(2H)-CHINOLIN] 31

1,65 g (5 mMol) 1,2-Dimethylchinolinium-4'-toluolsulfonat [158], sowie 1,35 g (5 mMol) 5-(4-Nitrophenylazo)-salicylaldehyd 44(p-NO₂) werden in 70 ml siedendem, absolutem Aethanol gelöst. 0,5 ml (6 mMol) Piperidin in 10 ml absolutem Aethanol werden innert 25 Minuten zur siedenden Lösung getropft. Nach einer Stunde Rühren bei 80°C wird abgekühlt, wobei sich das Produkt ausscheidet. Dieses wird filtriert, mit Aethanol gewaschen und bei 50°C im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,86 g (90,5 %)

Smp.: 259 - 261°C

$C_{24}H_{18}N_4O_3$ (410,4)

ber. C 70,2 H 4,4 N 13,7 %

gef. 69,9 4,6 13,6 %

2.12. DURCHFUEHRUNG DER KINETISCHEN UNTERSUCHUNGEN

Ca. 5 mg substituiertes Spiropyran werden in 1 ml Dichlormethan gelöst und an 3 - 4 g basischem Aluminiumoxid (Firma WOELM, Eschwege,) adsorbiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Trockenschrank bei 60°C werden ca. 500 mg in 3 - 4 ml - bei der entsprechenden Temperatur thermostatisiertes - Methanol (UVASOL MERCK) gegeben und zur Desorption kurz geschüttelt. Nach dem Absetzen des Adsorbens wird die überstehende, klare Lösung abpipetiert und in einer thermostatisierten Küvette auf dem Spektralphotometer UNICAM SP. 800 bei 600 nm vermessen. Die Zeitabhängigkeit der Extinktion wurde auf dem angeschlossenen Potentiometer-schreiber RE 511 der Firma GOERZ, Oesterreich, registriert.

Für die Verbindung 28(p-SO₃Na) wird anstelle von Dichlormethan Methanol (UVASOL MERCK) verwendet.

2.13. DURCHFUEHRUNG DER THERMOCHROMIE-VERSUCHE

Von den Verbindungen 28(p-CF₃), 28(p-NO₂), 28(p-OCH₃) und 28(p-SO₃Na) werden jeweils ca. 1 mg unter Erwärmen in 50 ml 1,2-Dihydroxyäthan (Firma SIEGFRIED AG., Zofingen) gelöst. Das Lösungsmittel ist zur Reinigung über basisches Aluminiumoxid (WOELM) filtriert und danach im Wasserstrahlvakuum fraktioniert

worden [159]. Zur Untersuchung der Thermochromie auf dem Spektralphotometer BECKMAN DK-2 im Temperaturintervall von 15 - 130°C sind Quarzküvetten verwendet worden. Vor der Messung bei der jeweiligen Temperatur wird 30 Minuten mit der Aufnahme des Spektrums gewartet, damit sich das Gleichgewicht zwischen 28 und 29 einstellen kann.

2.14. DURCHFUEHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN UEBER DIE pH-ABHAENGIGKEIT DER UV-VIS-SPEKTREN

Von den Verbindungen 28(p-H), 28(p-CF₃), 28(p-N(CH₃)₂) und 28(p-OCH₃) werden jeweils ca. 1 mg in 25 ml Methanol (UVASOL MERCK) gelöst und mit der entsprechenden Pufferlösung (PUFFER-TITRISOLE MERCK) auf 50 ml aufgefüllt. Die UV-VIS-Spektren sind auf dem Spektralphotometer UNICAM SP. 800 gemessen worden.

2.15. DURCHFUEHRUNG DER "STOPPED FLOW"-METHODE

Verbindungen 29(p-H), 29(p-CF₃) und 29(p-NO₂)

Eine ca. $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösung der Verbindungen 28 in Methanol (UVASOL MERCK) und 0,1 N Salzsäure (TITRISOL MERCK) im Verhältnis 1:1, sowie eine Mischung aus Methanol (UVASOL MERCK) und 0,2 N Natriumhydroxidlösung (TITRISOL MERCK) im Verhältnis 1:1 dienen als Reagenzlösungen. Die Messungen wurden in einer Mischkammer durchgeführt. Die Registrierung erfolgte auf einem Zweistrahloszillographen. Alle zehn Nanometer im Intervall von 350 - 630 nm wurde eine Messung vorgenommen, wobei das Minimum der jeweiligen Transmission/Zeit-Kurve auf Extinktion umgerechnet wurde. Das Auftragen der so erhaltenen Werte gegen die Wellenlänge ergab das Spektrum.

2.16. DURCHFUEHRUNG DER PHOTOCHROMIEVERSUCHE

Verbindung 28(p-NO₂)

Die Lösungen sind bei 250, 360, 400, 500 und 610 nm bestrahlt worden. Dazu wurde im UV-Bereich ein Quecksilber-Hochdruckbrenner der Firma QUARZLAMPEN GESELLSCHAFT, Hanau, im VIS-Bereich der Projektor LEITZ PRADO der Firma LEITZ, Wetzlar, mit den entsprechenden Filtern (K 1, K 3 und K 5, Firma BALZERS AG., Lichtenstein), sowie eine Kohlenbogenlampe der Firma SPINDLER und HOYER, Göttingen, mit einer Quarzlinse, einem Wärmefilter (CALFLEX BL, BALZERS AG.) und den oben angegebenen Filtern verwendet.

2.17. DURCHFUEHRUNG DER TIEFTEMPERATURVERSUCHE

Die Lösungen sind auf dem Spektralphotometer UNICAM SP. 800 mit einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten 0,5 cm Tieftemperatur-Quarzküvette mit thermoelektrischer Temperaturanzeige vermessen worden. Die Konzentrationsänderungen infolge Aenderung der Dichte des Lösungsmittels beim Abkühlen wurden berücksichtigt und korrigiert [160].

3. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- [1] Z. J. KISS, "Photochromics" in: Phys. Today 23, 42 (1970)
- [2] G. H. BROWN: "Photochromism" in A. WEISSBERGER: "Techniques in Organic Chemistry", Wiley (1971)
- [3] E. FISCHER: "Photochromie und reversible Photoisomerisierung" in: Fortschritte der Chemischen Forschung, Bd. 7, Heft 3, S. 604, Springer Verlag, Berlin, New York, Heidelberg (1967)
- [4] R. EXELBY, R. GRINTER, Chem. Rev. 65, 247 (1965)
- [5] G. WETTERMARK: "Photochromic Substances" in: Svensk, Kem. Tidskr. 82, 48 (1970)
- [6] J. H. DAY, Chem. Rev. 63, 65 (1963)
- [7] U. KRUEGER, Dissertation, Universität Basel (1971)
- [8] J. B. FLANNERY, J. Amer. chem. Soc. 90, 5660 (1968)
- [9] T. HAYASHI, M. MAEDA, Bull. chem. Soc. Japan 38, 685 (1965)
- [10] Ref. [2], S. 3
- [11] A. J. HENRY, J. chem. Soc. 1946, 1156
- [12] H. ZOLLINGER: "Azo and Diazo Chemistry", Interscience, New York und London (1961)
- [13] G. S. HARTLEY, Nature 140, 281 (1937)
- [14] G. WETTERMARK, Svensk. Kem. Tidskr. 79, 249 (1967)
- [15] E. FISCHER, Y. FREI, J. chem. Physics 27, 808 (1957)
- [15a] Ref. [2], S. 5
- [16] T. BERCOVICI, R. HEILIGMAN-RIM, E. FISCHER, Mol. Photochem 1, 23 (1969)
- [17] O. CHAUDE, Cah. Phys. (France) 50, 17; 51, 6; 52, 3, 39 (1954)
- [18] R. WIZINGER, H. WENNING, Helv. 23, 247 (1940)
- [19] D. P. MAISURADZE, A. I. NOGAIDELI, K. G. DZHAPARIDZE, Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR 50, 77 (1968)
- [20] H. H. BAUM: "Thermographic Recording System", A.P. Pat. 3 451 338
- [21] G. F. KOLTSCH, W. R. WORKMAN, J. Amer. chem. Soc. 74, 6288 (1952)
- [22] R. GUGLIELMETTI, J. METZGER, Bull. Soc. chim. France 1969, 3329
- [23] A. HINNEN, C. AUDIC, R. GAUTRON, Bull. Soc. chim. France 1968, 2066

- [24] G. ARNOLD, Z. Naturf. 21b, 291 (1966)
- [25] R. DICKINSON, I. M. HEILBRON, F. O'BRIEN, J. chem. Soc. 1928, 2077
- [26] W. BORSCHKE, A. GEYER, Liebigs Ann. Chem. 393, 29 (1912)
- [27] C. SCHIELE, A. WILHELM, G. PAAL, Liebigs Ann. Chem. 722, 162 (1969)
- [28] F. IRVING, J. chem. Soc. 1929, 1093
- [29] Ref. [2], S. 96
- [30] R. S. BECKER, J. KOLC, J. phys. Chem. 72, 997 (1968)
- [31] R. S. BECKER, J. MICHEL, J. Amer. chem. Soc. 88, 5931 (1966)
- [32] E. INOUE, H. KOKADO, I. SHIMIDZU, K. YOSHIDA, Photogr. Sci. Eng. 11, 181 (1967)
- [33] W. B. TUENMLER, B. S. WILDI, J. Amer. chem. Soc. 80 3772 (1958)
- [34] E. WEITZ, A. SCHEFFER, Chem. Ber. 54, 2327 (1921)
- [35] R. KORENSTEIN, K. A. MUSZKAT, E. FISCHER, Helv. 53, 2102 (1970)
- [36] M. HOSHINO, H. KOBUBUM, M. KOIZUMI, Bull. chem. Soc. Japan 43, 2796 (1970)
- [37] A. KELLER, Dissertation, Universität Basel (1972)
- [38] R. FREI, Privatmitteilung
- [39] E. FISCHER, Y. HIRSHBERG, J. chem. Soc. 1952, 4522
- [40] Y. HIRSHBERG, E. FISCHER, J. chem. Soc. 1954, 297
- [41] Y. HIRSHBERG, E. FISCHER, J. chem. Soc. 1954, 3129
- [42] R. HEILIGMAN-RIM, Y. HIRSHBERG, E. FISCHER, J. chem. Soc. 1961, 156
- [43] R. HEILIGMAN-RIM, Y. HIRSHBERG, E. FISCHER, J. phys. Chem. 66, 2465 (1962)
- [44] R. HEILIGMAN-RIM, Y. HIRSHBERG, E. FISCHER, J. phys. Chem. 66, 2470 (1962)
- [45] Y. HIRSHBERG, J. Amer. chem. Soc. 78, 2304 (1956)
- [46] T. BERCOVICI, E. FISCHER, J. Amer. chem. Soc. 86, 5687 (1964)
- [47] Y. HIRSHBERG, E. FISCHER, J. chem. Phys. 21, 1619 (1953)
- [48] Ref. [16], S. 189
- [49] J. ARNAUD, C. WIPPLER, J. Chim. physique 64, 1165 (1964)
- [50] J. ARNAUD, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 66, 159 (1969)

- [51] J. ARNAUD, M. NICLAUSE, C. WIPPLER, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 65, 2150 (1968)
- [52] J. ARNAUD, C. WIPPLER, F. BEAURE d'AUGERES, J. Chim. physique 64, 1165 (1967)
- [53] C. AUDIC, R. GAUTRON, Bull. Soc. chim. France 1968, 2057
- [54] P. FRUIT, C. AUDIC, R. GAUTRON, Bull. Soc. chim. France 1968, 2237
- [55] C. BALNY, M. MOSSE, C. AUDIC, A. HINNEN, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 68, 1078 (1971)
- [56] R. GAUTRON, Bull. Soc. chim. France 1970, 4255
- [57] C. BALNY, P. DOUZOU, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. Sér. C 264, 477 (1967)
- [58] C. BALNY, P. DOUZOU, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. Sér. C 262, 1235 (1966)
- [59] C. BALNY, P. DOUZOU, T. BERCOVICI, E. FISCHER, Mol. Photochem. 1, 225 (1970)
- [60] C. BALNY, H. DJAPARIDZE, P. DOUZOU, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. Sér. C 265, 1148 (1967)
- [61] R. GUGLIELMETTI, M. MOSSE, J. METRAS, J. METZGER, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 65, 454 (1968)
- [62] R. GUGLIELMETTI, J. METZGER, Bull. Soc. chim. France 1967, 2824
- [63] J. GERVAIS, R. GUGLIELMETTI, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. Sér. C 271, 110 (1970)
- [64] R. S. BECKER, J. K. ROY, J. phys. Chem. 69, 1435 (1965)
- [65] N. W. TYER, R. S. BECKER, J. Amer. chem. Soc. 92, 1289 (1970)
- [66] I. SHIMIDZU, H. KOKADO, E. INOUE, Bull. chem. Soc. Japan 42, 1726, 1730 (1969)
- [67] I. SHIMIDZU, H. KOKADO, E. INOUE, Kogyo Kagaku Zasshi 72, 171 (1969)
- [68] G. J. LASHKOV, V. L. ERMOLAEV, A. V. SHABLYA, Opt. Spektroskop. 21, 546 (1966)
- [69] T. A. SHAKVERDOV, A. V. SHABLYA, Opt. Spektroskop. 24, 619 (1968)
- [70] T. R. EVANS, A. F. TOTH, P. A. LEERMAKERS, J. Amer. chem. Soc. 89, 5060 (1967)
- [70a] Ref. [2], s. 254
- [71] L. CHALKLEY, J. opt. Soc. Amer. 42, 387 (1952)
- [72] E. WEYDE, W. FRANKENBURGER, Trans. Farad. Soc. 27, 561 (1931)

- [73] Ref. [2], S. 767
- [74] S. African Pat. 6 704 860 (1968)
- [75] "Flashblindness Protective Apparatus", A.P. 3 152 215 (1964)
- [76] F. PRZYSTAL, T. RUDOLF, J. P. PHILLIPS, *Analyt. chim. Acta* 41, 391 (1968)
- [77] J. P. PHILLIPS, A. MUELLER, F. PRZYSTAL, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4020 (1965)
- [78] L. D. TAYLOR, J. NICHOLSON, R. B. DAVIS, *Tetrahedron Letters* 1967, 1585
- [79] L. G. S. BROOKER, A. L. SKLAR, H. W. J. CRESSMAN, G. H. KEYES, L. A. SMITH, R. H. SPRAGUE, E. van LARE, G. van ZANDT, F. L. WHITE, W. W. WILLIAMS, *J. Amer. chem. Soc.* 67, 1875 (1945)
- [80] S. HUENIG, H. BALLI, *Liebigs Ann. Chem.* 628, 56 (1959)
- [81] B. HELLRUNG, Dissertation, Universität Basel (1969)
- [82] P. H. VANDEWYER, J. HOEFNAGELS, G. SMETS, *Tetrahedron* 25, 3251 (1969)
- [83] L. P. HAMMETT: "Physical Organic Chemistry", McGraw Hill, New York (1940)
- [84] R. G. JONES, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 2346 (1947)
- [85] HOUBEN-WEYL: "Methoden der organischen Chemie" Bd. 11/1, S. 394
- [86] L. SKULSKI, T. URBANSKI, *Rocz. Chem.* 34, 141 (1960)
- [87] HOUBEN-WEYL: "Methoden der organischen Chemie", Bd. 7/1, S. 214
- [88] M. COPISAROV, *J. chem. Soc.* 1929, 588
- [89] H. LARIVE, R. DENNILAUER, *Chimia* 15, 115 (1961)
- [90] St. FORSEN, B. ÅKERMARK, *Acta chem. scand.* 17, 1712 (1963)
- [91] J. W. BROOKS, J. F. MORMAN, *J. chem. Soc.* 1961, 3372
- [92] R. D. KROSS, V. A. FESSEL, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 4225 (1956)
- [93] R. KUEBLER, W. LUETTKE, S. WECKHERLIN, *Z. Elektrochem.* 64, 650 (1960)
- [94] U. E. MATTER, C. PASCUAL, E. PRETSCH, A. PROSS, S. SIMON, S. STERNHELL, *Tetrahedron* 25, 691 (1969)
- [95] N. S. BHACCA, D. P. HOLLIS, L. F. JOHNSON, E. A. PIER, *NMR-Spektren-Katalog*, Varian Associates, Vol. 2 (1963) *Spektrum Nr. 677*

- [96] W. BRUEGEL: "Kernresonanz-Spektrum und chemische Konstitution", Bd. 1, D. Steinkopff Verlag, Darmstadt (1966), S. 35
- [96a] K. TORI, T. NAKAGAWA, J. phys. Chem. 68, 3163 (1964)
- [97] J. H. BEYNON, R. A. SAUNDERS, E. A. WILLIAMS, Ind. chim. belge 29, 311 (1964)
- [98] G. SPITELLER, M. SPITELLER, Tetrahedron Letters 1963, 147
- [99] A. H. JACKSON, P. SMITH, Tetrahedron 24, 2227 (1968)
- [100] E. CLAYTON, R. I. REED, Tetrahedron 19, 1345 (1963)
- [101] J. L. OCCOLOWITZ, Anal. Chem. 36, 2177 (1964)
- [102] J. H. BEYNON, G. R. LESTER, A. E. WILLIAMS, J. phys. Chem. 63, 1861 (1959)
- [103] D. L. ROSS, E. REISSNER, J. org. Chemistry 31, 2571 (1966)
- [104] E. SAWICKI, J. org. Chemistry 21, 605 (1956)
- [105] E. SAWICKI, J. org. Chemistry 22, 915 (1957)
- [106] A. A. FROST, R. G. PEARSON: "Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1964), S. 22, 91
- [107] E. A. GUGGENHEIM, Phil. Mag. 2, 538 (1926)
- [108] H. H. JAFFE, Chem. Rev. 53, 191 (1953)
- [109] D. PETERS, J. chem. Soc. 1957, 2654
- [110] H. van BEKKUM, P. E. VERKADE, B. M. WEPSTER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 78, 830 (1959)
- [111] H. ZOLLINGER, W. BUECHLER, C. WITTEW, Helv. 36, 1711 (1953)
- [112] Ref. [2], S. 181
- [113] E. BERMAN, R. E. FOX, F. D. THOMSON, J. Amer. chem. Soc. 81, 5605 (1959)
- [114] Ref. [2], S. 128
- [114a] G. KORTUEM, "Lehrbuch der Elektrochemie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., (1966)
- [115] Th. FOERSTER, Z. Elektrochem. 45, 548 (1939)
- [116] K. DIMROTH, Chimia 15, 80 (1961)
- [117] W. LIPTAY: "Die Lösungsmittelabhängigkeit der Wellenzahl von Elektronenbanden und die chemisch-physikalischen Grundlagen", in W. JUNG: "Optische Anregung organischer Systeme", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1966), S. 391
- [118] G. BRIEGLEB: "Lösungsmittelabhängigkeit der Lichtabsorptionen und -emission und Elektronen-Donator-Acceptor-Wechselwirkung", in W. JUNG: "Optische Anregung organischer Systeme", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1966), S. 391

- [119] W. LIPTAY, Angew. Chem. 81, 195 (1966)
- [120] K. DIMROTH, C. REICHARDT, T. SIEPMANN, F. BOHLMANN, Liebigs Ann. Chem. 661, 1 (1963)
- [121] K. DIMROTH, C. REICHARDT, Liebigs Ann. Chem. 727, 93 (1969)
- [122] E. M. KOSOWER, J. Amer. chem. Soc. 80, 3253 (1958)
- [123] E. M. KOSOWER: "Physical Organic Chemistry", Wiley, New York, London, Sidney (1968)
- [124] P. RUMPF, O. CHAUDE, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. Sér. C 233, 1274 (1957)
- [125] E. B. KNOTT, J. chem. Soc. 1951, 3038
- [126] A. SCHOENBERG, A. MUSTAFA, W. ASKER, J. Amer. chem. Soc. 73, 2876 (1951)
- [127] Ref. [2], S. 259
- [128] M. PAABO, R. A. ROBINSON, R. G. BATES, J. Amer. chem. Soc. 87, 415 (1965)
- [129] M. ALFENAAR, C. L. DE LIGNY, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 86, 1185 (1967)
- [130] Y. MARONI-BARNAUD, H. WAHL, P. MARONI, Bull. Soc. chim. France 1961, 1747
- [131] Y. MARONI-BARNAUD, H. WAHL, P. MARONI, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. Sér. C 251, 1787 (1960)
- [132] H. H. JAFFE, J. Amer. chem. Soc. 81, 3274, 3279 (1959)
- [133] Ref. [2], S. 267
- [134] R. KUHN, F. BAER, Liebigs Ann. Chem. 516, 143 (1935)
- [135] D. HADZI, J. chem. Soc. 1956, 2143
- [136] K. J. MORGAN, J. chem. Soc. 1961, 2157
- [137] R. L. REEVES, R. S. KAISER, J. org. Chem. 35, 3670 (1970)
- [138] E. HOFER, H. UFFMANN, Tetrahedron Letters 35, 3241 (1971)
- [139] E. SAWICKI, T. R. HAUSER, T. W. STANLEY, Anal. Chem. 31, 2063 (1959)
- [140] E. HASELBACH, Privatmitteilung
- [141] H. H. JAFFE, S.-J. YEH, J. org. Chem. 22, 1281 (1957)
- [142] E. SAWICKI, J. org. Chem. 22, 365, 621, 1084 (1957)
- [143] Ref. [2], S. 120
- [144] H. BACH, J. G. CALVERT, J. Amer. chem. Soc. 92, 2608 (1970)
- [145] W. R. BRODE, I. L. SELDIN, P. E. SPOERRI, G. M. WYMAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 2764 (1955)
- [146] A. RISALTI, A. MONTI, Gazz. chim. ital. 91, 299 (1961)

- [147] S. MALKIN, E. FISCHER, J. phys. Chem. 66, 2482 (1962)
- [148] E. R. TALATY, J. C. FARGO, Chem. Comm. 1967, 65
- [149] G. ZIMMERMAN, L.-Y. CHOW, J. U.-J. PAIK, J. Amer. chem. Soc. 80, 3528 (1958)
- [150] R. ADAMS, I. LEVINE, J. Amer. chem. Soc. 45, 2373 (1923)
- [151] R. FUSCO, G. PALAZZO, Gazz. chim. ital. 81, 735 (1951)
- [152] N. BJERRUM, L. ZECHMEISTER, Chem. Ber. 56, 897 (1923)
- [153] M. L. DRAKE, J. Amer. chem. Soc. 68, 1602 (1946)
- [154] P. GRIESS, Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 861 (1875)
- [155] H. WEIL, M. TRAUN, S. MARCEL, Ber. deutsch. chem. Ges. 55, 2666 (1922)
- [156] ORGANIKUM, organisch-chemisches Grundpraktikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1967), S. 514
- [157] L. G. S. BROOKER, F. L. WHITE, J. Amer. chem. Soc. 57, 2480 (1935)
- [158] C. S. MARVEL, E. W. SCOTT, K. L. AMSTUTZ, J. Amer. chem. Soc. 51, 3640 (1929)
- [159] HOUBEN-WEYL: "Methoden der organischen Chemie", Bd 1/II, S. 765
- [160] E. LAX: "Taschenbuch für Chemiker und Physiker", Bd I, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1967) S. 803

LEBENS LAUF

Am 22. 5. 1945 wurde ich, Romano A. Polentarutti, als Sohn des Rico Polentarutti, Industrie- und Farbenphotograph, von Basel, und der Lydie, geb. Amiet, in Basel geboren, wo ich auch die Primarschule und das Realgymnasium besuchte. Die Maturitätsprüfung legte ich im Frühjahr 1964 ab.

Im Wintersemester 1965 begann ich mit dem Chemiestudium an der Universität Basel, das ich im Herbst 1969 mit dem Diplomexamen abschloss.

Mit der vorliegenden Dissertation begann ich im Dezember 1969 unter der Leitung von Prof. Dr. H. Balli am Institut für Farbenchemie der Universität Basel. Seit Januar 1971 bin ich Assistent an diesem Institut.

Vom Juli 1969 bis zum Dezember 1972 erhielt ich von der Firma SANDOZ AG ein Stipendium, wofür ich an dieser Stelle danken möchte.

Folgende Herren Professoren und Dozenten haben mich während meiner Ausbildungszeit unterrichtet, wofür ich ihnen hier meinen Dank ausspreche:

H. Balli, E. Baumgartner, M. Brenner, P. Buchner, R. Conzelmann, H. Erlenmeyer†, S. Fallab, F. Gerson, C. Grob, E. Heilbronner, H. Huber, P. Huber†, H. Kuhn, P. Läger, E. Miescher, C. Pascual, B. Prijs, P. Scherrer†, P. Schiess, H. Seiler, Ch. Tamm, M. Thürk, V. Trommsdorff, E. Wenk, R. Wizinger und R. Zürcher.

